ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B., E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCIII. BAND. 3. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN UND 4 KURVENTAFELN IM TEXT



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1919

Ausgegeben am [illegible] März [illegible]. Preis des Bandes (5 Hefte) M. [illegible].—

Inhalt.

Seite

A. E. Lacomblé, Grundlinien einer Valenztheorie 257
G. Jäger, Über die osmotisch-kinetische Theorie der verdünnten Lösungen. (Mit 3 Figuren im Text.) 275
Konrad Schaefer, Optische Untersuchungen über die Konstitution einiger Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms, sowie deren Ester und Salze. (Mit 1 Figur und 4 Kurventafeln im Text.) 312
K. Jellinek und *E. Jellinek*, Chemische Zersetzung und elektrolytische Bildung von Natriumhydrosulfit. (Mit 21 Figuren im Text.) 325
Alfred Schulze, Dampfspannungen der Azeton-Chloroform-Gemische. (Mit 4 Figuren im Text.) 368
W. Herz, Zur Kenntnis der Wärmeleitungsfähigkeit organischer Verbindungen 376
Rud. Wegscheider, Über den Begriff der chemischen Elemente und über Atomgewichtstabellen 380

Bücherschau.

Über das Atomgewicht des Tellurs und seine Beziehungen zu den Gruppenhomologen von Dr. G. Pellini 382
Elektrolyse von Kochsalzlösungen in Verbindung mit der Zelluloseindustrie von Prof. Dr. W. Palmaer 382
Über die Konstitution des Anthranils von Dr. Gustav Heller 383
Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische von Dr. R. Kremann 383

Zur gefl. Beachtung für die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Mitarbeiter erhalten 20 Abzüge ihrer Abhandlungen kostenlos. Bestellung weiterer Exemplare auf Kosten der Herren Autoren wolle man nur im äussersten Notfalle vornehmen und dies bereits auf dem Manuskripte vermerken.

Die Verlagsbuchhandlung.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit solche Änderungen zu vermeiden, die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 6 M. pro Druckbogen.

Manuskripte in fremden Sprachen werden auf Kosten des Autors (2 M. für die Druckseite, wobei Tabellen, Diagramme und Figuren mitgerechnet werden) übersetzt. Sie müssen von der Versicherung des Autors begleitet sein, dass sie nicht in englischer, französischer oder italienischer Sprache veröffentlicht sind oder veröffentlicht werden.

Deutsch geschriebene Manuskripte, die einer stilistischen Überarbeitung bedürfen, werden, falls der Autor nicht selbst dafür Sorge tragen will, auf seine Kosten von der Redaktion verbessert; hierfür werden pro Druckbogen 20 M. berechnet.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Massgabe der grössern Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Manuskripte, Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind portofrei an **Wilhelm Engelmann, Leipzig**, Mittelstr. 2 zu senden.

Grundlinien einer Valenztheorie.

Von

A. E. Lacomblé.

(Eingegangen am 26. 5. 18.)

I. Allgemeines. Die einfachen anorganischen Verbindungen.

In der Art und Weise, in welcher die Chemie versucht hat, die Eigenschaften von Verbindungen aus mechanischen Betrachtungen über Atome zu erklären, ist in den letzten zehn Jahren eine Veränderung eingetreten. Nach den Auffassungen Erlenmeyers jun.[1]), der sich die Atome in der Form von Tetraedern vorstellte, Knövenagels[2]) der diesen Tetraedern gebogene Oberflächen gab, Werners[3]), der sich die Affinität nach Art einer Gravitation über eine Kugeloberfläche verbreitet dachte, kam J. J. Thomson[4]) zuerst mit einem Modell, das gleichzeitig bezweckte, sowohl den Anforderungen der Physik als denjenigen der Chemie zu genügen. Von dieser Publikation an datieren verschiedene Versuche, ein zugleich physisches und chemisches Atommodell zu konstruieren, von denen ich nur an diejenigen von Stark[5]), und besonders diejenige Kossels[6]) erinnern will[7]). Als ein Versuch in die Richtung des letzteren weiter zu bauen, ist das hier Folgende zu betrachten.

Mit Kossel soll angenommen werden, dass das Heliumatom aus einem positiven Kern mit einer Ladung $2e$ besteht, um den zwei Elektronen kreisen, und weiter, dass die Atome der ersten horizontalen Reihe des periodischen Systems mit wachsender Atomnummer und Kernladung um diesen Ring einen neuen Elektronenring oder -hülle haben, deren Elektronenzahl gleich der Ordnungsnummer der verti-

[1]) Lieb. Ann. 316, 57 (1903).
[2]) Lieb. Ann. 311, 194 (1900).
[3]) Beiträge z. Theorie d. Aff. u. Valenz. Vierteljahrsschr. d. Zür. Naturf. Ges. 36, 1 (1891).
[4]) Corpuscular Theory of Matter (1907).
[5]) Prinzipien der Atomdynamik. Hirzel, Leipzig (1911—1915).
[6]) Ann. d. Physik 49, 229 (1916).
[7]) Während des Niederschreibens dieser Ausführungen kam mir eine Publikation von Vegard (Ber. d. d. phys. Ges. Dez. 1917) zu Gesicht, auf welche ich späterhin zurückkomme.

kalen Rubriken ist, zu denen die entsprechenden Elemente gehören. Die folgende Tabelle zeigt die Elektronenverteilung dieser Systeme.

Tabelle 1.

I	*He*	*Li*	*Be*	*B*	*C*	*N*	*O*	*F*
	2·0	2·1	2·2	2·3	2·4	2·5	2·6	2·7

Um nun die Eigenschaften dieser Atome studieren zu können, bedienen wir uns der folgenden Arbeitshypothesen, ohne uns vorläufig zu fragen, inwieweit sie qualitative Unterschiede ergeben mit den Systemen, wie die Physik sie eigentlich zur Lösung der Strahlungsprobleme gebraucht. Ich glaube, dass die Ergebnisse die Brauchbarkeit dieser Annahmen hinreichend beweisen:

1. Wir betrachten die Elektronen der äussersten Hülle als stillstehend[1]).

2. Wir beschreiben eine Kugel mit dem Atomkern als Mittelpunkt um das Atom herum in der Weise, dass allein die äusserste Hülle ausserhalb derselben fällt. Das Kraftfeld des Kernes samt den inneren Elektronenhüllen betrachten wir als demjenigen einer Kugel von genannter Grösse gleich, welche Kugel an ihrer Oberfläche eine unverlagerbare positive Ladung besitzt, deren Grösse der Summe der Ladungen der Elektronen der äussersten Hülle entgegengesetzt gleich ist.

3. Geben wir einen Augenblick den Elektronen einen festen Platz, so dass sie wegen ihrer gegenseitigen Abstossung möglichst weit voneinander entfernt sind, und betrachten das Kraftfeld, das von der positiven Kugeloberfläche, oben definiert, nach ihnen verlauft. Diese Kraftlinien sind um so länger und stärker gebogen, je nachdem ihr Anfangspunkt weiter vom Elektron entfernt ist. Schneiden wir nun gegenüber dem Elektron von der Kugel ein Segment ab, dessen Oberfläche $^1/_8$ der Kugeloberfläche beträgt, dann nehmen wir an, dass die davon auslaufenden Kraftlinien so kurz sind, dass sie im Falle chemischer Bindung für Ersetzung durch kürzere nicht in Betracht kommen[2]).

Die Bildung einer chemischen Bindung stellen wir uns nämlich so vor, dass die Kraftfelder, welche zwei positive Atomoberflächen zweier Atome an je eines ihrer Elektronen binden, teilweise aufgehoben und dass stark gebogene Kraftlinien hierbei durch geradere und kürzere

[1]) Wie sich der Einfluss der so vernachlässigten elektromagnetischen Felder speziell im Falle der zwei- und dreifachen Bindung äussert, hoffe ich später auseinanderzusetzen.

[2]) Die Hypothese gründet sich unter mehr auf die Erwägung, dass das *Ne*, welches nach unseren Auffassungen die Elektronenverteilung 2·8 (0) haben muss, keine Affinität besitzt.

ersetzt werden. Diese Auffassung ist derjenigen Starks analog, in dessen „Prinzipien der Atomdynamik“[1]) man die Betrachtungen über chemische Bindung durch Elektronen näher ausgearbeitet findet.

Nennen wir nun die Anzahl Kraftlinien, die von der Einheit positiver Elektrizität nach der Einheit negativer Elektrizität, dem Elektron, läuft, N, und definieren wir $^1/_8$ der genannten Kugeloberfläche der hier genannten Atome (d. h. der ersten Horizontalreihe) als Oberflächeneinheit, dann ist die Oberflächendichte D der Kraftlinien genannter Kugeloberflächen gleich $\frac{A}{8}$, wobei A die Ordnungsnummer der vertikalen Rubrik bedeutet, zu der das Atom gehört. Von den Kraftlinien, die ein Elektron an die positive Oberfläche binden, ist, wie gesagt, ein Teil unzersetzbar. Auch dieser beträgt $\frac{A}{8}$. Diese Zahl ist also am kleinsten für Li ($^1/_8$), am grössten für F ($^7/_8$). Das erstere hat somit geringe Oberflächendichte und lose gebundene Elektronen, das letztere grosse Oberflächendichte und fest gebundene Elektronen. Wir werden sehen, inwiefern die Zahl $\frac{A}{8}$ ein Maßstab für den chemischen Charakter eines Elementes ist.

Betrachten wir als Beispiel das Molekül des LiF. Das Elektron des Lithiumatoms, das durch $^1/_8$ N Kraftlinien auf unersetzbare Weise an seine Atomoberfläche gebunden war, wird auf annähernd ebenso kurze Weise durch $^7/_8$ N Kraftlinien des Fluoratoms gebunden werden können ($D_F = {^7/_8}$). Die freikommenden $^7/_8$ N Kraftlinien der Li-Atomoberfläche werden ihren Weg nach den Elektronen des Fluoratoms suchen müssen. Man sieht ein, dass das Li-Elektron sehr stark dem Fluorkerne gebunden ist, während von den N Kraftlinien, welche die Li-Atomoberfläche nach dem System Li-Elektron—F-Atom sendet, nur $^1/_8$ N fest, die anderen stark gebogen und langgezogen sind. Diese Bindung kann leicht gebrochen werden, z. B. durch Anlegen von Wassermolekülen: sie ist ionogen. Verbinden wir das Li-Atom mit einem Atom kleinerer Dichte, z. B. mit Sauerstoff oder Stickstoff, dann ist die „Auswechslung“ von Kraftlinien und also die freikommende Bindungsenergie kleiner; das Li-Atom bleibt fester an sein Elektron gebunden, die Bindung ist weniger ionogen. Analoges gilt für die Bindung eines Fluoratoms an Atome mit grösserem D (Be, B, C). Diese letzteren Verbindungen werden jedoch wegen des grösseren D der darin bezogenen Atome von festerer Art sein als die genannten

[1]) Teil III, S. 36 u. f.

Li-Verbindungen. Nennen wir nun eine Bindung, die ein Atom hauptsächlich, d. h. auf die mindest gestreute, kräftigste Weise, mittels seines Elektrons bildet, E-Bindung (Li) und diejenige, welche es hauptsächlich durch seinen Kern bildet K-Bindung (F), so sehen wir, dass die Anzahl E-Bindungen, die ein Atom bilden kann, höchstens gleich der Anzahl der Elektronen in dem äussersten Ring ist (Li_3N, Li_2O, LiF, BeO, B_2O_3, CO_2, N_2O_5 usw.), es sei denn, dass man annehmen wollte, dass ein Elektron von drei positiven Atomoberflächen gleichzeitig Kraftlinien empfinge. Ohne dies für unmöglich erklären zu wollen, halte ich doch eine derartige Bindung für die einfacheren (d. h. nicht komplexen) Verbindungen für unwahrscheinlich. Es sind mir dann auch hier keine Beispiele bekannt, wo es erwünscht sein würde, sie anzunehmen. Die maximale Anzahl K-Valenzen ist weniger scharf zu definieren, wird aber im allgemeinen gleich $8 - A$ sein, da bei Verbindung die Elektronen des gebundenen Atoms sich ungefähr ebenso dicht der Atomoberfläche nähern werden wie die eigenen Elektronen und also auch die Kraftlinien einer Oberflächeneinheit unersetzbar binden können. Dies wird vor allem dort richtig sein, wo A, und somit die Dichte D gross ist (d. h. die Gleichgewichtslage der Elektronen unweit der positiven Oberfläche), das ist in der rechten Hälfte des periodischen Systems. Beispiele von mehr als $8 - A$ K-Bindungen bilden vielleicht die Quecksilberverbindungen der Alkalimetalle, z. B. KHg_{12}. Entsprechend der Abeggschen Theorie haben also die Elemente insgesamt acht Valenzen, wir werden jedoch sehen, dass die Kapazität, diese durch Bindung zu zeigen für die verschiedenen vertikalen Rubriken verschieden ist, wird doch die Stärke der Bindung eines Elektrons mit einer positiven Atomoberfläche von dem D dieser Atomoberfläche abhängig sein. Damit ein Element der ersten vertikalen Reihen sich durch K-Bindung einem anderen System binde, ist nötig, dass auch dieses Atom $D < 1/2$ habe, während ein Atom der letzten Rubriken sich nur mit einem ebenfalls elektronegativen Atom durch E-Valenz binden kann. Wenn nun auch die Bindungsenergie, welche bei Bindung eines Atoms, z. B. der fünften Rubrik mit einem Atom der sechsten gering sein möge, so ist doch die Stärke der Bindung eine relativ grosse, sind doch in genanntem Falle die zwei Elektronen, welche die Bindung bilden, an beide Atomoberflächen völlig durch ungestreute Kraftlinien gebunden, was stets der Fall ist, wenn das D beider Atome $\geq 1/2$ ist. Wenn, wie dies bei Atomen aus den ersten senkrechten Reihen der Fall ist, $D < 1/2$ ist, dann sind die Elektronen nur zum Teile an beide Atomoberflächen durch unersetzbare Kraftlinien gebunden; die anderen laufen langgestreckt von

weiter entfernten Atomoberflächenteilen den Elektronen zu. Während in der Tat Beispiele von Äusserung aller K-Valenzen in den ersten Rubriken schwer aufzufinden sind [als Beispiel könnte vielleicht das $Ca(NH_3)_6$ angesehen werden], kommt vollständige Äusserung der E-Valenzen bei den höheren Rubriken sehr allgemein vor (N_2O_5, Cl_2O_7, SF_6 usw.).

Ehe wir nun die Besprechung der übrigen wagerechten Reihen beginnen, muss erst etwas über den Einfluss gesagt werden, den eine Bindung auf die Eigenschaften der gebundenen Atome hat. Dass nach Erschöpfung aller E-Valenzen das Atom (*Li*) die Eigenschaften, die es im freien Zustande besass (*Li*-Metall), eingebüsst hat, ist ohne weiteres klar. Aber auch im allgemeinen, wenn die K- oder E-Valenzen nicht alle betätigt sind, besteht eine Beeinflussung. Wenn z. B. ein Atom durch E-Bindung an ein anderes gebunden ist, mit anderen Worten, zur Hauptsache das Kraftfeld des Elektrons durch ein kürzeres ersetzt ist, werden die auf diese Weise verdrängten Kernkraftlinien zur Bindung freibleiben, und die übrigen Elektronen kräftiger binden, so dass die Fähigkeit, E-Valenz zu zeigen, abgeschwächt ist. Dass umgekehrt K-Bindung die Neigung K-Bindungen einzugehen vermindert, ist längs analogem Wege einzusehen. Daher sind z. B. keine Halogen-Halogenverbindungen mit der Formel $Hlg\text{-}Hlg_7$ bekannt[1]).

Kommen wir nun zu den höheren horizontalen Reihen, dann kann vorausgeschickt werden, dass die Elemente jeder natürlichen Elementengruppe, wie die Halogene, die Alkalimetalle usw. die gleiche Anzahl Elektronen in dem äussersten Ringe haben, also eine Konfiguration besitzen, wie Tabelle 2 sie angibt.

Tabelle 2.

II Anzahl Elektronen in dem äussersten Ring.

(8) 0	1	2	3	4	5	6	7
He	*Li*	*Be*	*Bo*	*C*	*N*	*O*	*F*
Ne	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*
A	*K*	*Ca*	*Sc*	? [2])	*As*	*Se*	*Br*
Kr	*Rb*	*Sr*	*Y*	? [2])	*Sb*	*Te*	*J*
X	*Cs*	*Ba*	(selt. Erden?)	? [2])	*Bi*	*Po*	—
Nt		*Ra*	*Ac*	? [2])			

Bei den höheren Homologen jedoch ist der Radius unserer positiven Kugel (welche stets mehr Elektronenringe enthält) grösser; derjenige Teil der Oberfläche, welcher imstande ist, so kurze Kraftlinien

[1]) So ist auch der merkwürdige Halogencharakter der Antimonhalogene, wie SbF_5 und $SbCl_5$, zu deuten. Die E-Valenzen sind gebunden, die K-Valenz ist so gestärkt, dass sie derjenigen der Halogene ähnelt.

[2]) Siehe Tabelle 4.

nach den Elektronen zu senden, dass sie unersetzbar sind, beträgt nicht mehr $^1/_8$ der Gesamtoberfläche, sondern etwas weniger. Auch die Oberflächendichte der Kraftlinien ist geringer, wenn wir als Oberflächeneinheit die Oberfläche desjenigen Segmentes nehmen, das $^1/_8$ der Kugeloberfläche der Atome aus der ersten horizontalen Reihe einnahm.

Die Neigung zur Bildung von Elektronbindung wird also längs einer senkrechten Reihe nach unten zunehmen (I); durch Elektronbindung gebundene Atome werden mehr ionogen gebunden sein (II), Kernbindungen werden weniger fest sein als in der ersten Reihe (III).

Beispiele von I sind:

1. Die zunehmende Stabilität und leichte Bildung der Halogensauerstoffverbindungen. Während Fluor-Sauerstoffverbindungen völlig unbekannt, die Oxyde des Chlors und des Broms explosiv sind, ist das J_2O_5 nicht explosiv und direkt aus den Elementen herstellbar.

2. Die Halogenverbindungen der Elemente der 6. Rubrik. Von den Tetrachloriden von O, S, Se, Te ist das erste unbekannt, das SCl_4 ist sogar bei gewöhnlicher Temperatur nicht stabil; das $SeCl_4$ zersetzt sich bei 200°, das $TeCl_4$ lässt sich unzersetzt verdampfen.

3. Die Bildungswärme der Chloride, welche längs den vertikalen Rubriken nach unten zunimmt, z. B.:

$LiCl$	93·9		
$NaCl$	97·9	$MgCl_2$	151
KCl	105·7	$CaCl_2$	169·9
		$SrCl_2$	184·7

Beispiele von II:

1. Die Spannungsreihe der Metalle in bezug auf die Wasserstoffelektrode, von der ich hier einen Teil wiedergebe:

$$K—Ba—Na—Sr—Li—Ca—Mg,$$

also: $$K > Na > Li,\quad Ba > Sr > Ca > Mg.$$

Angenommen ist hier, dass die Elektrodenspannung ein Maßstab für die Leichtigkeit ist, mit der Elektronen vom Kern entrissen werden.

2. Der mit steigendem Atomgewicht zunehmende metallische Charakter der Elemente aus einer und derselben Rubrik, d. h. die zunehmende Neigung als Kation zu fungieren.

Beispiele von III:

1. Die Halogen-Jodverbindungen. Die Maximumanzahl an Jod direkt gebundene Atome F beträgt fünf (JF_5) von Cl drei (JCl_3) von Br nur eins (JBr). Wie man sieht, haben die Halogene F, Cl, Br mit steigendem Atomgewicht abnehmende Neigung, sich durch Kernbindung an das Jodatom zu binden.

2. Die höchsten Halogenverbindungen des Schwefels sind bzw. SF_6, SCl_4, S_2Br_2.

3. Die mit steigendem Atomgewicht zunehmende Oxydierbarkeit der Halogenverbindungen, die in den Jodoso- und Jodverbindungen kulminiert.

4. Die abnehmende Beständigkeit der Verbindungen H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te.

Diese Beispiele dürften ausreichen, andere sind bekanntlich im Überfluss zu finden.

Was nun die übrigen Elemente betrifft, werden wir hiervon zuerst den Wasserstoff besprechen. Aus dem Beispiele des Heliums, das wohl gewiss nicht mehr als zwei Elektronen besitzt, folgt, dass, wenn der Halbmesser der positiven Kugel derjenige des positiven Atomkernes ohne Elektronenringe gleich wird, die Kraftlinien der Hälfte der Oberfläche auf unersetzbare Weise nach den Elektronen verlaufen, da das Heliumatom keine Bindungsneigung zeigt. Für den Wasserstoff nun, dem ein Elektron zuerkannt werden muss, darf also, obwohl der *H*-Kern wahrscheinlich kleiner ist als derjenige von *He*, annäherungsweise gesagt werden, dass die Hälfte der Kraftlinien unersetzbar nach dem Elektron verlaufen. Der Wasserstoff kommt also über die Reihe der Alkalimetalle zu stehen auf Grund der Anzahl seiner Valenzelektronen, unterscheidet sich jedoch auf Grund seines grösseren *D* mehr vom ersten Glied dieser Reihe, dem Lithium, als die Glieder untereinander. Die Bindungen von Wasserstoff sind weniger ionogen als diejenigen der Alkalisalze, wie z. B. die Dissoziationskonstanten der organischen Säure und ihrer Salze deutlich beweisen. Auch kann er besser als die Alkalimetalle Verbindungen mit Elementen mit kleinerem *D* bilden. Diese Verhältnisse lassen sich leicht erkennen durch Vergleichung von Ammoniak mit den Alkalinitriden und aus der Stabilität der Kohlenwasserstoffe neben derjenigen der Metallalkyle.

Die noch übrig gebliebenen Elemente findet man in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

III	1	2	3	4	5	6	7	8
				Ti	*V*	*Cr*	*Mn*	*Fe, Co, Ni*
	Cu	*Zn*	*Ga*	*Ge*				
				Zr	*Nb*	*Mo*	—	*Ru, Rh, Pd*
	Ag	*Cd*	*Zn*	*Sn*				
				72	*Ta*	*W*	—	*Os, Ir, Pt*
	Au	*Hg*	*Tl*	*Pb*				
				Th	*Bv*	*U*		

Es würde zweifellos ein Fehler sein.

1. diesen Elementen einen gleichen äussersten Elektronenring zuzuerkennen, wie den übrigen Elementen aus denselben vertikalen Rubriken;

2. den Elementen der 8. Gruppe äusserste Ringe von 8, 9 und 10 Elektronen zu geben.

Was nämlich den ersten Punkt betrifft, es hat ein Atom mit einem äusseren Ring von z. B. 7 oder 6 Elektronen als charakteristischste chemische Eigenschaft Kernvalenz, es bildet (Sauerstoff ausgenommen) mit Wasserstoff eine Säure, mit Alkalimetallen Salze, während mir von *Cr*, *Mo*, *W*, *U*, *Mn* gar keine einfachen Wasserstoffverbindungen oder Alkalisalze bekannt sind. Auch stehen *Cu*, *Ag*, *Au* usw. in ihrem Verhalten wohl sehr weit von den Alkalimetallen entfernt. Zwar können sie z. B. mit Halogenen einwertige Verbindungen geben, aber ausserdem bestehen zweiwertige Kupfer- und dreiwertige Goldsalze. Der Wechsel der Hauptvalenz ist für diese Elemente charakteristisch was die ersteren Gruppen betrifft, für die 5., 6. und 7. Reihe die Abwesenheit der theoretisch zu erwartende. Schliesslich nimmt die Neigung zur Bindung durch *E*-Valenz in der ersten und zweiten Reihe mit zunehmendem Atomgewicht ab, im Gegensatze zu dem Verhalten der Alkali- und Erdalkalimetalle. Demgegenüber steht, dass diese Elemente, soweit sie zu der 5., 6. und 7. Vertikalreihe gehören, ebensoviele *E*-Valenzen aufweisen wie die anderen Elemente derselben Rubrik und in ihren höheren Sauerstoffverbindungen mit den Oxydationsprodukten dieser Elemente unverkennbare Ähnlichkeit zeigen (H_2SO_4 und $H_2S_2O_7$ neben H_2CrO_4 und $H_2Cr_2O_7$, $HMnO_4$ neben $HClO_4$, usw.).

Was der zweite Punkt anbelangt, sind zwar von *Ru* und *Os* Äusserungen achter *E*-Valenzen bekannt (die Tetroxyde), aber keine neunwertige *Co*-, *Rh*-, *Ir*-Verbindungen und zehnwertige *Ni*-, *Pd*- oder *Pt*-Verbindungen. Ausserdem sollten nach unserer dritten Hypothese alle diese Elemente ohne Affinität sein.

Diese Erwägungen haben mich dazu geführt anzunehmen, dass bei diesen Elementen der normal zu erwartende äusserste Ring nicht stabil ist, sondern dass seine Elektronen in dem nächstfolgenden inneren Ring aufgenommen werden können, dass sie aber darin nicht so fest sitzen, dass sie nicht durch Kraftfelder sich nähernder Atome herausgeholt werden können. Die folgende Tabelle 4 (s. S. 266 und 267) verdeutlicht diese Verhältnisse.

Dass die Anzahl der Elektronen, die in einem Ring aufgenommen werden können, endlich ist, ging schon aus den Versuchen und mathematischen Ableitungen vor, die J. J. Thomson an seinem Atommodell

anstellte. Auch, dass diese Anzahl mit wachsendem Ringradius und wachsender Atomnummer steigt. Auch sieht man ein, dass die Stabilität mit der Elektronenzahl des nächstliegenden inneren Ringes in Beziehung steht. Während also der erste Ring höchstens 2 Elektronen enthalten kann, steigt diese Anzahl (was die nicht durch chemische Kräfte herauszuziehenden Elektronen betrifft) für den zweiten bis zu 10 (*Co*), für den dritten bis zu 18. Ist die Konfiguration 2, 8, 16 erreicht, so geht das neu dazu kommende Elektron nicht in den dritten, sondern in den zweiten Ring hinein, der dritte Ring von 16 Elektronen wird dadurch haltbarer. Ist endlich die Konfiguration 2, 10, 18, 16, 8, 3 erreicht, so können neue Elektronen wieder in mehr nach innen liegende Ringe aufgenommen werden bis zu einer Anzahl von 14[1]).

Über Verteilung dieser Elektronen etwas Näheres zu sagen ist mir unmöglich, da die Chemie hierfür keine Anweisungen gibt[2]).

Diese hypothetische Verteilung trägt dem chemischen Charakter dieser Elemente gut Rechnung, z. B. in folgenden Punkten:

1. Die mit dem Atomgewicht steigende „Edelheit" in einer vertikalen Rubrik erklärt sich aus zunehmender Stabilität des grossen Ringes mit zunehmendem Ringradius. So deutet sich die zunehmende Existenzfähigkeit der zweiwertigen Verbindungen der Elemente *Ge*, *Sn*, *Pb* in der hier genannten Reihenfolge als zunehmende Beständigkeit der Konfiguration *a*, *b*, *c*, *d*, 18, 2 gegenüber *a*, *b*, *c*, *d*, 16, 4.

2. Die abnehmende „Edelheit" der Elemente *Pt*-*Au*-*Hg*-*Tl* findet

---

[1]) Die Existenz des Dioxydes des *Ce*, *Pr*, *Nd* weist vielleicht darauf, dass die Verhältnisse komplizierter sind als die hier gegebene Vorstellung, man könnte an die Existenz eines äusseren Ringes von 4 Elektronen denken, von der eins bei zunehmender Atomnummer im nächstliegenden inneren Ring aufgenommen wird.

[2]) Die S. 257 zitierte Publikation Vegards enthält eine Elektronenverteilung der Atome des ganzen periodischen Systems, die sich von diesen Ausführungen in mehr als einer Hinsicht unterscheidet. Zwar ist die Verteilung für die erste horizontale Reihe identisch, aber bereits dann treten Unterschiede auf. Chemisch scheint mir jedoch sein Modell in verschiedenen Hinsichten nicht befriedigend, z. B.:

1. Die Annahme von *Fe*, *Co*, *Ni* mit 8, 9 und 10 Elektronen bringt die elektrische Leitbarkeit dieser Elemente in Konflikt mit der von Vegard gegebenen Ableitung für die Abhängigkeit der Leitbarkeit von der Anzahl Elektronen in dem äussersten Ringe.

2. *La* kommt aussen der seltenen Erden zu stehen.

3. Es ist nicht einzusehen, warum in der dritten Reihe die vier ersten Glieder wohl, die übrigen aber nicht chemisch verwandt sind mit denjenigen der zweiten Reihe, und dass das Umgekehrte für die vierte Reihe gilt.

4. In einer Privatmitteilung wies Herr Dr. Fokker mich gütigst darauf, dass Neon wegen seiner Konfiguration 3, 7 ein Halogen sein dürfte.

Tabelle 4.

0	1	2	3	4	5
	1 *H* 1				
2 *He* 2	3 *Li* 2, 1	4 *Be* 2, 2	5 *B* 2, 3	6 *C* 2, 4	7 *N* 2, 5
10 *Ne* 2, 8	11 *Na* 2, 8, 1	12 *Mg* 2, 8, 2	13 *Al* 2, 8, 3	14 *Si* 2, 8, 4	15 *P* 2, 8, 5
18 *Ar* 2, 8, 8	19 *K* 2, 8, 8, 1	20 *Ca* 2, 8, 8, 2	21 *Sc* 2, 8, 8, 3	22 *Ti* 2, 8, 8, 4 ↓↑ 2, 8, 12 ?	23 *V* 2, 8, 8, 5 ↓↑ 2, 8, 13
	29 *Cu* 2, 10, 15, 2 ↓↑ 2, 10, 17	30 *Zn* 2, 10, 16, 2 ↓↑ 2, 10, 18	31 *Ga* 2, 10, 16, 3 ↓↑ 2, 10, 19	32 *Ge* 2, 10, 16, 4 ↓↑ 2, 10, 20 ?	33 *As* 2, 10, 16, 5
36 *Kr* 2, 10, 16, 8	37 *Rb* 2, 10, 16, 8, 1	38 *Sr* 2, 10, 16, 8, 2	39 *Y* 2, 10, 16, 8, 3	40 *Zr* 2, 10, 16, 8, 4 ↓↑ 2, 10, 16, 12 ?	41 *Nb* 2, 10, 16, 8, 5 ↓↑ 2, 10, 16, 13
	47 *Ag* 2, 10, 18, 16, 1 ↓↑ 2, 10, 18, 17	48 *Cd* 2, 10, 18, 16, 2 ↓↑ 2, 10, 18, 18	49 *In* 2, 10, 18, 16, 3 ↓↑ 2, 10, 18, 19	50 *Sn* 2, 10, 18, 16, 4 ↓↑ 2, 10, 18, 20 ?	51 *Sb* 2, 10, 18, 16, 5
54 *X* 2, 10, 18, 16, 8	55 *Cs* 2, 10, 18, 16, 8, 1	56 *Ba* 2, 10, 18, 16, 8, 2	Seltene Erden 2, *p*, *q*, *r*, 8, 3 [1]	72 2, *p*, *q*, *r*, 8, 4 ↓↑ 2, *p*, *q*, *r*, 12 ?	73 *Ta* 2, *p*, *q*, *r*, 8, 5 ↓↑ 2, *p*, *q*, *r*, 13
	79 *Au* 2, *p*, *q*, *s*, 14, 3 ↓↑ [2] 2, *p*, *q*, *s*, 17	80 *Hg* 2, *p*, *q*, *s*, 16, 2 ↓↑ 2, *p*, *q*, *s*, 18	81 *Tl* 2, *p*, *q*, *s*, 16, 3 ↓↑ 2, *p*, *q*, *s*, 19	82 *Pb* 2, *p*, *q*, *s*, 16, 4 ↓↑ 2, *p*, *q*, *s*, 20 ?	83 *Bi* 2, *p*, *q*, *s*, 16, 5
86 *Nt* 2, *p*, *q*, *s*, 16, 8	87 2, *p*, *q*, *s*, 16, 8, 1	88 *Ra* 2, *p*, *q*, *s*, 16, 8, 2	89 *Ac* 2, *p*, *q*, *s*, 16, 8, 3	90 *Th* 2, *p*, *q*, *s*, 16, 8, 4 ↓↑ 2, *p*, *q*, *s*, 16, 12 ?	91 *Bv* 2, *p*, *q*, *s*, 16, 8, 5 ↓↑ 2, *p*, *q*, *s*, 16, 13

ihre Ursache in der zunehmenden Elektronenzahl und somit abnehmender Beständigkeit des grossen äussersten Ringes.

3. Die Reihenfolge $Fe > Co > Ni$ in der Spannungsreihe findet ihre Erklärung in der zunehmenden Beständigkeit des 16-Ringes mit

[1]) Allgemeine Formel der seltenen Erden 2, $(10+x)$, $(18+y)$, $(16+z)$, 8, 3, wo $x+y+z$ variiert von 0 bis 14. Statt $10+x$ setzen wir p, statt $18+y$: q, statt $16+z$: r.

[2]) Statt $r+2$: s.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

6	7	8 A	8 B	8 C
8 *O* 2, 6	9 *F* 2, 7			
16 *S* 2, 8, 6	17 *Cl* 2, 8, 7			
24 *Cr* 2, 8, 8, 6 ↓↑ 2, 8, 14	25 *Mn* 2, 8, 8, 7 ↓↑ 2, 8, 15	26 *Fe* 2, 8, 8, 8 ↓↑ 2, 8, 16	27 *Co* 2, 9, 8, 8 ↓↑ 2, 9, 16	28 *Ni* 2, 10, 8, 8 ↓↑ 2, 10, 16
34 *Se* 2, 10, 16, 6	35 *Br* 2, 10, 16, 7			
242 *Mo* , 10, 16, 8, 6 ↓↑ 2, 10, 16, 14	43 2, 10, 16, 8, 7 ↓↑ 2, 10, 16, 15	44 *Ru* 2, 10, 16, 8, 8 ↓↑ 2, 10, 16, 16	45 *Rh* 2, 10, 17, 8, 8 ↓↑ 2, 10, 17, 16	46 *Pd* 2, 10, 18, 8, 8 ↓↑ 2, 10, 18, 16
52 *Te* 2, 10, 18, 16, 6	53 *J* 2, 10, 18, 16, 7			
74 *W* 2, *p*, *q*, *r*, 8, 6 ↓↑ 2, *p*, *q*, *r*, 14	75 2, *p*, *q*, *r*, 8, 7 ↓↑ 2, *p*, *q*, *r*, 15	76 *Os* 2, *p*, *q*, *r*, 8, 8 ↓↑ 2, *p*, *q*, *r*, 16	77 *Ir* 2, *p*, *q*, (*r* + 1), 8, 8 ↓↑ 2, *p*, *q*, (*r* + 1), 16	78 *Pt* 2, *p*, *q*, (*r* + 2), 8, 8 ↓↑ 2, *p*, *q*, (*r* + 2), 16
84 *Po* 2, *p*, *q*, *s*, 16, 6	85 2, *p*, *q*, *s*, 16, 7			
92 *U* 2, *p*, *q*, *s*, 16, 8, 6 ↓↑ 2, *p*, *q*, *s*, 16, 14				

zunehmender Anzahl Elektronen im nächst inneren Ring und zunehmender Kernladung. So erklärt sich auch die von links nach rechts abnehmende Maximalvalenz (FeO_3, RuO_4, OsO_4 sind die höchsten Oxyde aus der 8. Rubrik).

4. Die Bildungswärmen der Chloride sind wegen der zum Herausholen aus dem grossen Ring zu verwendenden Arbeit viel geringer als diejenigen der übrigen Elemente aus denselben Rubriken und illustrieren auch weiter die hier gegebenen Beziehungen (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Bildungswärme einiger Chloride.

{K 105·7}	{Ca 169·9}					
Cu (I) 35·4	*Zn* (II) 97·4		*Mn* (II) 112	*Fe* (II) 82·2	*Co* (II) 76·7	*Ni* (II) 74·7
Ag 29·0						*Pd* (II) 40·5
Au (I) 5·8	*Hg* (I) 31·3	*Tl* (I) 48·6				

5. Dass in den höheren Oxyden Analogie mit den anderen Elementen aus denselben senkrechten Reihen hervortritt, ist aus der so entstandenen gleichen Elektronenverteilung leicht einzusehen.

6. Auch die Eigenschaften der niedrigeren Oxyde dieser Elemente können uns über die Elektronenverteilung näheres lernen. Fragen wir danach, ob eine Verbindung XOH basische oder Säureeigenschaften zeigen wird, so wird das davon abhängig sein, ob eine Ionenspaltung der Bindung $X—O$, leichter oder schwieriger vor sich geht als diejenige der $O—H$-Bindung. Es ist klar, dass dafür das Verhältnis $D_x : D_H$ massgebend ist, z. B. $D_{Li} = {}^1/_8$, $D_H = {}^1/_2$, $LiOH$ ist eine Basis, $D_{Cl} = {}^7/_8$, $D_H = {}^1/_2$, $ClOH$ ist eine Säure. Wäre es nicht, dass der negativierende Einfluss anderer Hydroxylgruppen in den Verbindungen höherwertiger Elemente die Eigenschaften verschiebt, so sollten alle die Elemente, deren $D < {}^1/_2$, basische Hydroxyde bilden. Tatsächlich finden wir den Übergang schon bei $D = {}^3/_8$. [Die Hydroxyde des B und des Al sind bekanntlich amphotere Elektrolyte.]

Trüge nun z. B. das Mangan in Mn_2O_3 sieben Elektronen im äusseren Ringe, so wäre D_{Mn} hier $= {}^7/_8$, es wäre somit das $Mn(OH)_3$ sowie $HClO_2$ eine Säure statt eine schwache Basis, bildet es doch Chloride, Sulfate usw. (Bemerkenswert ist auch der Isomorphismus des $Mn_2(SO_4)_3$ mit $Al_2(SO_4)_3$ in den Alaunen.) Man sieht somit ein, warum die Hydroxylverbindungen der Halogene ($HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$) alle Säure sind, deren Stärke nur mit zunehmender negativen Substitution heranwächst, während diejenige des Chroms, des Eisens (die Ferrate) und des Mangans [$Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$, $Mn(OH)_4$ (?), H_2MnO_4, $HMnO_4$] in den niedrigeren Valenzstufen basische, in den höheren Säurefunktionen zeigen.

7. Man könnte sich fragen, wo diese Moleküle dieser Elemente in verschiedenen Zuständen existieren, ob es auch möglich ist, eine einzelne dieser Zustände, z. B. diejenige mit grossem Ring allein, durch geschickt

gewählte Medien, frei von den anderen zu isolieren. Die meiste Aussicht auf sichtbaren oder messbaren Erfolg besteht dort, wo in normalem Fall fortwährend eine relativ grosse Quantität der Atome mit doppeltem Ringe besteht, d. h. wo der grosse Ring am wenigsten beständig ist, das ist bei kleinstem Ringradius, also bei den Elementen *V*, *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu* usw., und zwar am meisten bei Eisen, das bei kleinstem zweiten Ring den grössten dritten Ring hat (s. Tabelle 4). Hierin sehe ich die Erklärung der Erscheinung der Passivität. Dies ist konstatiert bei *V*, *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Nb*, *Mo*, *Ru*, *W* und *Al*. In diesem letzteren Fall wird die Passivität jedoch die Bildung einer Oxydschicht zugeschrieben werden müssen, während bei den anderen Elementen sich die Oxydtheorie wohl als unhaltbar erwiesen hat. Die passive Form würde also die Form mit einfachem, grossen Ring sein, die aktive eine Mischung der letzteren mit z. B. der Konfiguration $2.8.x.2$. Dass im allgemeinen Anhäufung von *H*-Ionen (positiven elektrischen Feldern) aktivierend, von *OH*-Ionen und anderen Anionen passivierend wirkt, steht mit dieser Auffassung im Einklange.

8. Wie wir angenommen haben, genügt bei den hier betrachteten Elementen Näherung von elektrischen Feldern anderer Atome um eine oder mehrere Elektronen aus dem grossen Ring herauszuholen und so den einfachen Ring in einen doppelten zu spalten. Was aber geschieht, wenn diese Elektronen in den inneren Ring zurückfallen? Die Quantentheorie verlangt, dass dieses Zurückfallen mit einer Strahlung verbunden ist, deren Frequenz durch die Gleichung $E = h\nu$ gegeben ist, in der ν die Frequenz der Strahlung, h das Plancksche Elementarquantum, E die freiwerdende Energie darstellt. Wahrscheinlich sind wir hier in einem Gebiete zwischen dem Linienspektrum der Atome und dem Röntgenspektrum, das ist im Gebiete der ultravioletten oder chemischen Strahlen. Dies ist die Ursache der katalytischen Eigenschaften, die fast alle diese Elemente in ungebundenem Zustande besitzen. Von keinem Element ausserhalb dieser Gruppen ist mir diese Eigenschaft bekannt. Diese katalytische Wirkung läuft also darauf hinaus, dass diese Atome imstande sind, thermische Energie in chemische Strahlung umzusetzen. Diese Auffassung lässt sich vielleicht zu einer allgemeinen Theorie von der Wirkung von Katalysatoren als Körper die Elektronen besitzen, welche durch Kräfte von aussen in andere Bahnen gebracht werden können, aus denen sie unter Aussenden von chemischen Strahlen in ihre alte Bahn zurückfallen, ausbreiten[1]).

[1]) Dass z. B. nicht die Verbindungen des siebenwertigen Mangans, wohl diejenige des zweiwertigen imstande sind die Oxydation der Oxalsäure durch $KMnO_4 + H_2SO_4$ zu beschleunigen, ist nach unseren Auffassungen zu erwarten.

II. Die Moleküle der Elemente.

Alle bisher besprochenen Verbindungen trugen einen mehr oder weniger polaren Charakter, d. h. die Weise, in der die zwei gebundenen Atome an der Bindung teilnahmen, war verschieden. Wir sprachen von *K*- und *E*-Bindung. Der Grad dieses Unterschiedes war abhängig von dem D der betrachteten Atome. Ist dieser für beide Atome gleich und ist an keines der zwei Atome eine andere Gruppe gebunden, welche ihren elektrochemischen Charakter beeinflussen kann, dann ist die Polarität aufgehoben. Beide Atome sind sowohl in bezug auf ihren Kern als ihre Elektronen gleich gebunden. Die Bindung ist also symmetrisch. Dies findet bei Bindung gleicher Atome statt. Was den Charakter dieser Bindungen anbetrifft, kann man hier drei Fälle unterscheiden:

1. $D > 1/2$. Das Elektron jedes Atoms ist durch ein unersetzbares Kraftfeld an beide Atome gebunden; die positiven Oberflächen müssen einen Teil der Kraftlinien, welche früher nach demjenigen Elektron, das nun die Bindung bilden hilft, verliefen, jetzt gebogen nach den übrigen Elektronen senden.

2. $D < 1/2$. Das Kraftfeld der zwei Elektronen, die zusammen die Bindung bilden, besteht nur zum Teile aus unersetzbaren Kraftlinien; den Rest empfangen sie gebogen von weiter entfernt liegenden positiven Oberflächenteilen. Die je zwei positiven Oberflächeneinheiten, welche den nun die Bindung bildenden Elektronen gehören, sind durch unersetzbare Kraftlinien gesättigt.

3. $D = 1/2$. Die zwei Elektronen empfangen alle ihre Kraftlinien längs unersetzbarem Wege, die zugehörigen Oberflächeneinheiten sind vollkommen gesättigt durch unersetzbare Kraftlinien.

Unter den ersten Fall sind alle die Elemente der V., VI. und VII. Vertikalreihe der Tabelle 2 unterzuordnen. Mit Rücksicht auf den Charakter der Felder, welche die zwei Elektronen mit den zwei Atomen verbinden, ist die Bindung haltbar und sind, besonders bei kleinerem D, mehr als einatomige Moleküle dieser Elemente beständig. Die bei steigendem Atomgewicht abnehmende Festigkeit mit der diese Elektronen an die positive Oberfläche gebunden sind, tritt in dem Jodmolekül zutage.

Zu dem zweiten Falle gehören alle Elemente der vier ersten Reihen, ausser Kohlenstoff, der zu dem dritten gehört. Die Bindung ist schwach, grössere Moleküle werden schwer gebildet und zwar leichter bei grösserem D. Daraus ist Einatomigkeit der Moleküle der Alkalimetalle zu erklären. Dass die Edelgase einatomige Moleküle besitzen, ist selbstverständlich.

Zu dem dritten Falle gehören Wasserstoff und Kohlenstoff, die vor-

nehmsten Bausteine der organischen Chemie, und annäherungsweise die folgenden Glieder der vierten Vertikalreihe.

Hier liegen die Verhältnisse für das Bilden von mehratomigen Molekülen sehr günstig. Was den Wasserstoff anbelangt, erschwert die Einwertigkeit das Bestehen von mehr als zwei Atome in einem Molekül, aber der Kohlenstoff ist das vor allen anderen geeignetste Element für die Bildung langer Atomketten, sind doch bei dem Ausüben einer „Valenz" die zwei Elektronen der zwei Kohlenstoffatome mit jeder der zwei Oberflächen je durch $^1/_2$ N unersetzbare Kraftlinien gebunden, während $^1/_4$ der positiven Atomoberfläche längs unersetzbarem Wege gesättigt sind. Sowohl $^1/_4$ der Oberfläche als $^1/_4$ der Anzahl Elektronen sind längs ungestreutem Wege gebunden. Der elektrochemische Charakter der drei übriggebliebenen Valenzen bleibt also unverändert. Dies ist die Ursache des Bestehens einer Kohlenstoffchemie. Weniger günstig liegen die Verhältnisse z. B. für Si, das ein kleineres D hat. Eine Siliciumchemie ist unmöglich. Doch ist Si noch am meisten fähig, Verbindungen zu bilden, die den Kohlenwasserstoffen in Länge von Siliciumketten gleichen.

Auch das H_2-Molekül erweist sich bei näherer Betrachtung als nicht so fest, ist es doch, damit jedes der Elektronen die Hälfte der Oberflächenkraftlinien unersetzbar empfängt, erforderlich, dass die zwei Elektronen in bezug auf die beiden H-Atomkerne einander diametral gegenüberstehen, was durch die Abstossung jener Kerne unmöglich ist. Ein Teil der Kraftlinien wird also ersetzbar verlaufen. So gross ist dieser Einfluss indessen nicht, dass die besondere Rolle der Wasserstoffverbindungen in der Kohlenstoffchemie dadurch in Gefahr gebracht wird.

III. Die Kohlenstoffchemie.

Nirgends tritt der Einfluss der einen Bindung eines Atoms auf die Eigenschaften der übrigen so deutlich zutage, wie in der Kohlenstoffchemie. Allein schon das Bestehen einer Theorie der negativen Radikale beweist dies hinlänglich. Wir werden hier die Art einiger jener Radikale und ihren Einfluss auf andere Gruppen besprechen, und zwar die folgenden:

I. C_nH_{2n+1}, H, NH_2, SH, OH, J, Br, Cl, F.
II. $=C$, $=N$, $=O$.
III. $\equiv C$, $\equiv N$.

Ehe wir die Eigenschaften der C_nH_{2n+1}-Gruppe besprechen können, muss erst etwas über diejenigen des H— gesagt werden. Wie wir gesehen haben, kann ein Wasserstoffatomkern, der einem anderen Atom

gebunden ist, nicht zweien Elektronen insgesamt N unersetzbare Kraftlinien zusenden, sondern weniger, z. B. $N-a$. Das Kohlenstoffatom kann sich an dieser Bindung (im Falle eines Kohlenwasserstoffs) mit $N+a$ Kraftlinien beteiligen, d. h. an drei Wasserstoffbindungen mit $3N+3a$, so dass für die vierte Valenz $N-3a$ Kraftlinien übrigbleiben, gegen $N-a$ von seiten eines Wasserstoffatoms[1]). Wie man sieht, ist also die Methylgruppe mehr auf E-Bindung, weniger auf K-Bindung angewiesen als das Wasserstoffatom. Wir nennen dies positiver. Weniger positiv ist die NH_2-Gruppe, da der Stickstoff ein $D_N > D_C$ hat und weniger Wasserstoff in der Gruppe anwesend ist. Aus demselben Grunde folgen nun in der gegebenen Reihenfolge die Gruppen $-SH$, $-OH$, $-J$, $-Br$, $-Cl$, $-F$.

Wie wir an dem Beispiele der CH_3-Gruppe gesehen haben, übertrug der Wasserstoff seinen mehr elektropositiven Charakter auf das Kohlenstoffatom. Dies ist schlechthin die Haupteigenschaft aller dieser Gruppen.

Ein durch K-Valenz gebundenes Atom erhöht die Neigung des Kohlenstoffs, sich durch K-Bindung zu binden, d. h. seine Elektronegativität, ein durch E-Valenz gebundenes Atom erhöht die Elektropositivität.

II. Was die Doppelbindung anbelangt, nehmen hier von beiden Atomen je zwei Elektronen an der Bindung teil, die vier Elektronen stehen dichter zusammen als bei Bindung durch zwei einfache Bindungen der Fall sein würde. Die Folge ist, dass sie nicht imstande sind, die Kraftlinien der Hälfte der Oberfläche unersetzbar auf sich zu vereinigen, so dass der Rest in erhöhtem Grade zu Kernbindung, in geringerem zu E-Bindung imstande ist. Der Einfluss ähnelt sich somit derjenigen der negativen Substitution. Ist ausserdem das durch Doppelbindung gebundene Atom elektronegativer als der Kohlenstoff, dann erhalten wir eine Überlagerung zweier Einflüsse. So kommt es, dass die Reihenfolge, in welcher die $=C$, $=N$, $=O$ Substitution genannt sind, diejenige zunehmender Elektronegativität ist.

III. Dasselbe, in erhöhtem Masse, gilt für die $C\equiv C$- und $C\equiv N$-Bindung.

An den folgenden Beispielen sollen diese Verhältnisse illustriert werden:

1. Je negativer eine an H gebundene Gruppe ist, so grösser ist

[1]) Diese Ableitung beansprucht keine streng mathematische Gültigkeit, bezweckt nur eine einfache Darstellung der Verhältnisse zu geben, da sie qualitativ zweifellos richtig ist.

die Neigung der letzteren, sich an ein elektropositives Atom zu binden, d. h. desto leichter ist dies Wasserstoffatom durch Metalle zu ersetzen. Dies sieht man aus dem Verhalten der Verbindungen HF, HOH, HNH_2, HCH_3 gegenüber Natrium.

Auch in den Hydroxylverbindungen tritt dies zutage. Je elektropositiver die gebundene Gruppe ist, desto weniger elektronegativ ist das Sauerstoffatom in seiner K-Bindung mit dem Wasserstoffatom. Die abnehmende Heftigkeit, mit welcher Natrium auf H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH (C_2H_5 ist CH_3, worin ein Wasserstoffatom durch die mehr positive CH_3-Gruppe ersetzt ist), C_3H_7OH einwirkt, gibt hiervon ein Beispiel. Magnesium verbindet sich ohne Erwärmung mit Methylalkohol, mit Äthylalkohol aber nur bei Erhitzung in einem zugeschmolzenen Rohre. Auch längs anderem Weg sind Äthylate schwierig darzustellen und wasserunbeständig. Ersetzen wir jedoch im Äthylalkohol ein Wasserstoffatom der CH_3-Gruppe durch einen negativen Substituenten, z. B. $-OH$, dann lassen sich auch leicht beständige Alkoholate von schwereren und weniger elektropositiven Metallen, z. B. Kupfer, herstellen.

Man vergleiche ferner das Azetylen, das, ohne als Säure aufzutreten, doch durch Metalle leicht ersetzbare Wasserstoffatome besitzt, und das HCN, das einen ausgesprochenen sauren Charakter hat.

Je mehr elektronegative Gruppen wir einführen, desto ionogener wird die $O{-}H$-Bindung. Beispiele sind die Enole $>C{=}\underset{|}{C}{-}OH$, die Säuren $O{=}\underset{|}{C}{-}OH$, die Cyansäure $N{\equiv}C{-}OH$. Die zunehmende Stärke der Säuren bei Anhäufung negativer Radikale ist überbekannt und braucht nicht in Erinnerung gebracht zu werden. Zur Illustrierung des Einflusses des D_C auf die Stärke der Säuren, werde mit der Oxalsäure die Silico-oxalsäure verglichen, die infolge des geringeren D_{Si} und also grösserer Elektropositivität der Si-Atome nicht imstande ist, saure Eigenschaften erkennen zu lassen. Die Eigenschaften von Malonester,

$$-O-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\overset{|}{H}}{C}}-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-O-,$$

und Azetylessigester,

$$CH_3-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\overset{|}{H}}{C}}-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-O-,$$

beruhen auf derselben negativen Substitution, welche die Umlagerung in die Enolform erleichtert.

2. Die abnehmende Stärke der $C{-}C$-Bindung bei zunehmender negativer Substitution, beruht auf dem zunehmenden elektronegativen Charakter der Kohlenstoffatome. Die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Malonsäure, Oxalsäure, Trichloressigsäure zeigt diese zunehmende Schwäche

der $C—C$-Bindung, während die zunehmende Negativität auch noch in der Neigung die $C—C$-Bindung durch die $C—H$-Bindung zu ersetzen zum Ausdruck kommt. Analog ist die Leichtigkeit, mit welcher Chloralhydrat mit Kali, Chloroform und ameisensaures Kali ergibt. Diese Schwäche kulminiert in Verbindungen wie Hexadiphenyläthan, das fast ganz in zwei Moleküle Triphenylmethyl gespaltet ist.

3. Racemisation. Wenn eine Verbindung mit ihrem Spiegelbilde nicht identisch, und also in optische Antipoden spaltbar ist, kann Racemisation eintreten, wenn zwei an einem asymmetrischen Kohlenstoffatome gebundene Gruppen in der von Werner[1]) angegebenen Weise ihren Platz vertauschen. Will z. B. eine Verbindung $C\,(ABCD)$ in ihr Spiegelbild übergehen, so müssen, wenn wir die Ebene $C\,(AB)$ als fest betrachten, die Atome C und D mit den 2.2 an sie gebundenen Elektronen längseinander durch die Ebene hindurchgehen. Dies wird am leichtesten geschehen, wenn die Elektronen relativ weit von der C-Atomoberfläche entfernt liegen, das ist im Falle negativer Substitution. In der Tat racemisieren Verbindungen mit Cl an dem optisch-aktiven Kohlenstoffatom bereits ohne Temperaturerhöhung oder Eingreifen von aussen, ebenso wie die Phenylverbindungen[2]). Weniger leicht racemisieren Verbindungen mit OH (Kochen mit Lauge) und NH_2 an dem optisch-aktiven Kohlenstoffatom, während Racemisation von aktiven gesättigten Kohlenwasserstoffen mir nicht bekannt ist. Ein weiteres Beispiel ist schliesslich die Platzvertauschung der α-ständigen OH-Gruppe bei Erhitzung von optisch-aktiven Zuckersäuren mit Pyridin; hier ist ja ausser der negativen $—OH$-Gruppe auch die stark negative $C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!=O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$-Gruppe an dem $\alpha\,C$-Atom gebunden, dieses also am meisten von allen zur Racemisation fähig.

Die ganze organische Chemie hier durchzunehmen hat keinen Zweck, auf einige spezielle Fragen, wie das Benzolproblem u. a. hoffe ich später zurückzukommen.

---

[1]) Lehrbuch der Stereochemie. Fischer, Jena (1904).

[2]) Obwohl vorläufig keine Formel für Benzol gegeben ist, ist die Negativität der Phenylgruppe doch wohl als feststehend anzusehen.

Leiden, den 22. April 1918.

Über die osmotisch-kinetische Theorie der verdünnten Lösungen.

Von

G. Jäger.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Unter obigem Titel hat K. Jellinek in dieser Zeitschrift **92**, 169 bis 212 (1916) eine Abhandlung veröffentlicht, in der er zu wiederholten Malen Anlass nimmt, sich auf meine Arbeit „Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes und der Raoultschen Gesetze"[1]) zu beziehen und auf angebliche Irrtümer, nicht stichhaltige Überlegungen und Fehler in meinen Beweisführungen hinzuweisen. Bei der Bedeutung, die mir die kinetische Theorie der Lösungen zu haben scheint, dürfte es deshalb hier am Platze sein, auf den genannten Gegenstand neuerdings einzugehen, ihn möglichst zu klären und die Beweise so strenge durchzuführen, als es physikalische und mathematische Behelfe derzeit gestatten.

1. Der osmotische Druck.

Wir gehen von einer Überlegung aus, die ich bereits früher gemacht habe[2]) und der sich im wesentlichen auch K. Jellinek[3]) angeschlossen hat.

Wir wollen annehmen, wir hätten ein allseits geschlossenes poröses Gefäss. In diesem befinde sich ein Gas von einem bestimmten Drucke. Die Poren des Gefässes lassen die Molekeln des Gases ohne Hindernis durch. Es wird sich also der Gasdruck nur erhalten können, wenn das poröse Gefäss von demselben Gas unter gleichem Druck und von gleicher Temperatur umgeben wird. Der Ruhezustand des Gases im Inneren des

[1]) Wien. Ber. (IIa) **122**, 979—992 (1913). Ann. d. Phys. [4] **41**, 854—865 (1913).

[2]) Loc. cit. S. 854 ff. Anm. Alle Zitate meiner Arbeit beziehen sich auf die Veröffentlichung in den Ann. d. Phys.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 181 (1916).

Gefässes ist dann dadurch gewährleistet, dass in derselben Zeit durch die Poren ebensoviel Molekeln heraus als hinein gehen.

Wir fügen nun dem Gas im Gefässe noch eine kleine Menge eines zweiten Gases hinzu, dessen Molekeln jedoch die Poren des Gefässes nicht passieren können. Für dieses zweite Gas hat also das Gefäss undurchlässige Wände. Ist das erste Gas ebenfalls in verdünntem Zustand, so dass also auch das Gasgemisch als ein verdünntes Gas aufgefasst werden kann, so werden die Bewegungen der Molekeln des ersten Gases gerade so erfolgen, als wäre das zweite Gas gar nicht vorhanden, d. h. vom ersten Gase werden in der Sekunde ebensoviel Molekeln die Flächeneinheit der Wand treffen, als wäre es nur allein da. Den Gesamtdruck des Gases erhalten wir also einfach nach dem Daltonschen Gesetz als die Summe der Partialdrucke. Auch die Zahl der Molekeln des ersten Gases, welche die Wände passieren, ändert sich nicht. Soll daher die Zahl der heraus- und hineinfliegenden Molekeln gleich sein, so darf sich im Zustand des umgebenden Gases ebenfalls nichts ändern. Was den Partialdruck des zweiten Gases anbelangt, so berechnet er sich ohne weiteres aus dem Boyle-Charlesschen Gesetz. Der Druck des Gemisches wird also um den Druck des zweiten Gases höher sein als der Druck des umgebenden Gases.

So weit stimmt K. Jellineks Darstellung mit der meinigen überein. Unsere Darstellungsweisen trennen sich bei dem Punkt, wo angenommen wird, dass wir das erste Gas als so dicht ansehen, dass es das Boyle-Charlessche Gesetz nicht mehr befolgt.

Zur Führung eines lückenlosen Beweises sei vorerst gestattet, eine Druckformel zu begründen für ein Gas, dessen Molekeln als vollkommen elastische Kugeln angenommen werden, welche aufeinander, abgesehen vom Stoss, keine wie immer gearteten Kräfte ausüben. Ich habe dieses Problem bereits in der Abhandlung „Die Gasdruckformel mit Berücksichtigung des Molekularvolumens“[1]) behandelt. Meine diesbezüglichen Ausführungen sind im wesentlichen folgende.

Unter dem Druck eines Gases versteht man nach der kinetischen Theorie jene Bewegungsgrösse, welche die Molekeln infolge der Zusammenstösse mit der Wand in der Zeiteinheit an die Flächeneinheit abgeben. Sind in der Volumeinheit eines Gases n Molekeln von der Masse m mit einer Geschwindigkeitskomponenten ξ senkrecht gegen die Wand, so treffen $n\xi$ solche Molekeln in der Zeiteinheit die Flächen-

[1]) Wien. Ber. (IIa), **105**, 15—21 (1896).

einheit der Wand und geben an dieselbe die Bewegungsgrösse $2nm\xi^2$ ab, welche, über alle Molekeln summiert, den Gasdruck darstellt. Dieser Druck ist im Gesamtraum des Gases vorhanden. Wir können ihn also auch auf eine beliebige Ebene beziehen, die wir uns durch das Gas gelegt denken, und können ihn jetzt als die Gesamtbewegungsgrösse definieren, welche senkrecht zur Ebene durch die Flächeneinheit derselben sowohl nach der einen als nach der anderen Richtung von den Molekeln getragen wird. Für ein ruhendes Gas — und nur diesen Fall wollen wir in Betracht ziehen — geht natürlich gleich viel Bewegungsgrösse sowohl in der einen als in der entgegengesetzten Richtung durch die Ebene. Schreiben wir den Molekeln Kugelgestalt von nicht zu vernachlässigender Ausdehnung zu, so hat dies zur Folge, dass mehr Bewegungsgrösse in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Ebene getragen wird; denn denken wir uns z. B. den Fall, mehrere vollkommen elastische Kugeln — als solche wollen wir uns die Molekeln vorstellen — seien in einer geraden Linie aufgestellt, und nun treffe die erste mit der Geschwindigkeit c auf die zweite, so wird die erste zur Ruhe kommen, die zweite aber sofort die Geschwindigkeit und Geschwindigkeitsrichtung der ersten annehmen; diese stösst dann auf die dritte, wobei sich derselbe Vorgang abspielt usw. Der Effekt ist nun derselbe, als hätte sich die erste Kugel allein bewegt, jedoch bei jedem Zusammenstoss sofort eine Wegstrecke gleich dem Durchmesser σ einer Molekel übersprungen. Das heisst, es wird in diesem Fall eine gewisse Strecke rascher durchlaufen, als es ohne Zusammenstösse geschähe. Dasselbe erfolgt, wenn zwei Kugeln zentral gegeneinander fliegen. Sie trennen sich mit vertauschten Geschwindigkeiten in entgegengesetzter Richtung. Es ist gerade so, als wären die Kugeln durcheinander hindurch geflogen, nur hat dabei wieder jede die Strecke σ übersprungen.

In einem ruhenden Gas sind nun die Bewegungsrichtungen der Molekeln über den Raum gleichmässig verteilt und es wird diese Verteilung durch die Zusammenstösse der Molekeln nicht gestört. Die Komponenten der Gesamtbewegungsgrösse der Molekeln nach einer bestimmten Richtung, wobei nur die positiven Werte gezählt werden sollen, ist daher von der Richtung selbst vollständig unabhängig und es hätte, wenn wir auf die Ausdehnung der Molekeln keine Rücksicht nähmen, die Komponente der normal durch die Flächeneinheit der Ebene in der Zeiteinheit getragenen Bewegungsgrösse den Wert:

$$\Sigma nm\xi^2.$$

Dieser Wert wird vergrössert, wenn wir den Einfluss der Zusammen-

stösse der Molekeln in Betracht ziehen und wir wollen diesen Einfluss mit dem Namen: Förderung der Bewegungsgrösse bezeichnen.

Stossen zwei Molekeln mit der relativen Geschwindigkeit r gegeneinander und bildet r mit der Verbindungsgeraden der Mittelpunkte der beiden Molekeln, welche wir die Zentrilinie nennen wollen, den (spitzen) Winkel χ, so erfährt dadurch die Bewegungsgrösse $mr\cos\chi$ eine Förderung $\sigma mr\cos\chi$, wenn wir unter σ die Entfernung der Mittelpunkte der Molekeln beim Stoss, also den Durchmesser einer Molekel verstehen. Bildet dabei die Zentrilinie mit der Normalen zu unserer Ebene, für welche wir den Druck berechnen wollen, den Winkel α, so erfährt die Bewegungsgrösse senkrecht zur Ebene die Förderung:

$$\sigma mr\cos\chi\cos^2\alpha,$$

da wir dann anstatt σ den Wert $\sigma\cos\alpha$, sowie $mr\cos\chi\cos\alpha$ für $mr\cos\chi$ zu setzen haben. Und zwar entfällt dabei ein Teil dieser Förderung auf die eine Richtung, der andere auf die entgegengesetzte. Wir brauchen aber diese beiden Teile nicht zu trennen, da ja nach dem Obigen der Druck durch die Summe der von beiden Seiten durch die Ebene getragenen Bewegungsgrössen bestimmt wird.

Wollen wir nun die Förderung der Bewegungsgrösse wissen, welche die in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln in der Zeiteinheit erfahren, so brauchen wir bloss obigen Beitrag eines Stosses über die Zahl der Zusammenstösse per Zeit- und Volumeinheit zu summieren, was uns dann jenen Betrag liefert, um welchen der Druck zu erhöhen ist, wenn wir auf die Ausdehnung der Molekeln Rücksicht nehmen.

Ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, welche eine Geschwindigkeit zwischen c und $c+dc$ besitzen, $f(c)dc$, $f(c')dc'$ die Zahl jener, denen eine Geschwindigkeit zwischen c' und $c'+dc'$ zukommt, und schliessen die Bewegungsrichtungen beider den Winkel φ ein, so ist die Zahl der Zusammenstösse, welche die eine Art der Molekeln mit den anderen in der Sekunde macht, falls wir den Durchmesser gegenüber den Wegen der Molekeln vernachlässigen können:

$$\frac{\pi\sigma^2}{2} f(c)\,dc\,f(c')\,dc'\,r\sin\varphi\,d\varphi.$$

Wird die mittlere Weglänge der Molekeln immer kleiner, so wird der Einfluss der Ausdehnung der Molekeln auf die Korrektion der Stosszahl immer grösser. Wir können jedoch eine solche Korrektion anbringen, wenn wir den Ausdruck für die Zahl der Zusammenstösse mit $1+F\left(\frac{b}{v}\right)$ multiplizieren[1]), wobei die Funktion $F\left(\frac{b}{v}\right)$ die Eigenschaft

[1]) Loc. cit. S. 21.

hat, dass sie mit wachsendem Volumen v, welches das Gas besitzt, immer kleiner und für $v = \infty$ Null wird, während sie mit abnehmendem v immer grösser und bevor es den Wert b (Molekularvolumen) erreicht, unendlich gross wird.

Gewisse Zusammenstösse werden unter der Bedingung erfolgen, dass die relative Geschwindigkeit mit der Zentrilinie zweier Molekeln beim Stoss den Winkel χ einschliesst. Die Zahl derselben erhalten wir, wenn wir den letzten Ausdruck mit $2 \sin\chi \cos\chi d\chi$ multiplizieren. Wollen wir dann von dieser neuen Zahl noch die Zahl jener kennen lernen, für welche die Zentrilinie mit der Normalen zu unserer Ebene den (spitzen) Winkel α einschliesst, so haben wir noch mit $\sin\alpha d\alpha$ zu multiplizieren. Diese Zahl ist also:

$$\pi \sigma^2 \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right)\right] f(c)\, dc\, f(c')\, dc' r \sin\varphi\, d\varphi \sin\chi \cos\chi d\chi \sin\alpha d\alpha .$$

Bei jedem solchen Stoss erfährt die Bewegungsgrösse eine Förderung:

$$\sigma m r \cos\chi \cos^2\alpha .$$

Daher ist die Förderung für alle Stösse gleich:

$$\pi \sigma^3 \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right)\right] f(c)\, dc\, f(c')\, dc' m r^2 \sin\varphi\, d\varphi \sin\chi \cos^2\chi d\chi \sin\alpha \cos^2\alpha d\alpha .$$

Dabei ist zu beachten, dass:

$$r^2 = c^2 + c'^2 - 2cc' \cos\varphi$$

ist. Wollen wir nun die Gesamtförderung kennen lernen, so haben wir diesen Ausdruck nach α und χ zwischen den Grenzen 0 und $\frac{\pi}{2}$, nach φ zwischen 0 und π und nach c und c' zwischen 0 und ∞ zu integrieren. Integrieren wir zuerst über die verschiedenen Winkel, so erhalten wir:

$$\frac{2}{9} \pi m \sigma^3 \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right)\right] (c^2 + c'^2) f(c) f(c')\, dc\, dc' .$$

Integrieren wir nun diesen Ausdruck nach c und c' zwischen den Grenzen 0 und ∞, so rechnen wir jeden Zusammenstoss zweimal. Wir haben also, um den richtigen Wert der Förderung der Bewegungsgrösse zu erhalten, dann noch durch 2 zu dividieren. Dies ergibt:

$$\frac{\pi m \sigma^3}{9} \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right)\right] \int_0^\infty \int_0^\infty (c^2 + c'^2) f(c) f(c')\, dc\, dc' = \frac{2\pi m N^2 \sigma^3 \overline{c^2}}{9} \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right)\right],$$

indem nämlich:

$$\int_0^\infty f(c)\, dc = \int_0^\infty f(c')\, dc' = N$$

und: $$\int_0^\infty c^2 f(c)\,dc = \int_0^\infty c'^2 f(c'^2)\,dc' = N\overline{c^2}$$

ist, wenn wir unter N die Gesamtzahl der Molekeln in der Volumeinheit und unter $\overline{c^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat derselben verstehen.

Haben wir n Molekeln im Volumen v, so:

$$N = \frac{n}{v},$$

obige Grösse wird also:

$$\frac{2\pi m n^2 \sigma^3 \overline{c^2}}{9 v^2}\left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right)\right].$$

Um diese Grösse haben wir den Druck:

$$\frac{Nm\overline{c^2}}{3} = \frac{nm\overline{c^2}}{3v}$$

zu vermehren und erhalten dadurch den wahren Wert des Druckes:

$$p = \frac{nm\overline{c^2}}{3v}\left\{1 + \frac{2\pi n\sigma^3}{3v}\left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right)\right]\right\} = \frac{nm\overline{c^2}}{3v}\left\{1 + \frac{4b}{v}\left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right)\right]\right\},$$

wenn wir unter:

$$4b = {}^2/_3\, n\pi\sigma^3$$

das vierfache Volumen verstehen, welches die Molekeln wirklich mit Materie ausfüllen.

Setzen wir: $$\frac{4b}{v}\left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right)\right] = \psi,$$

so wird: $$p = \frac{nm\overline{c^2}}{3v}(1 + \psi),$$

wobei ψ mit wachsendem v sich der Null nähert, während bei abnehmendem es immer grösser und, bevor v den Wert b erreicht, unendlich gross wird[1]).

Ist n gleich der Zahl der Molekeln eines Mols, also gleich der Loschmidtschen Zahl[2]), so lässt sich die Gleichung für den Druck in der gebräuchlichen Form:

$$pv = RT(1 + \psi)$$

---

[1]) Zur Vermeidung von Missverständnissen sei der Leser besonders darauf aufmerksam gemacht, dass wir mit b immer das einfache Molekularvolumen bezeichnen, während dieser Buchstabe häufig wie z. B. auch von K. Jellinek zur Bezeichnung des vierfachen Molekularvolumens verwendet wird.

[2]) Man versteht vielfach unter der Loschmidtschen Zahl die Zahl der Molekeln eines Gases in 1 ccm beim Druck einer Atmosphäre und der Temperatur 0° C. Praktischer ist es, die Zahl auf 1 Mol zu beziehen. Die so definierte Zahl nennt

oder, wenn wir N Mole des Gases in Betracht ziehen:

$$pv = NRT(1+\psi)$$

schreiben.

Wir denken uns jetzt durch unser verdichtetes Gas eine ideale Ebene gelegt. Durch die Flächeneinheit derselben wird in der Sekunde die Gesamtbewegungsgrösse $NRT\frac{1+\psi}{v}$ befördert. Diese Bewegungsgrösse setzt sich aus zwei streng voneinander zu unterscheidenden Teilen zusammen. Der erste $\frac{NRT}{v}$ ist jener, den die Molekeln hindurchtragen, indem sie selbst die Ebene passieren, der zweite jener, der infolge blosser Zusammenstösse, ohne dass dabei die Molekeln die Ebene passieren müssen, hindurchgeht, also infolge jener Erscheinung, die wir früher Förderung der Bewegungsgrösse genannt haben.

Wir definieren einen Durchgang einer Molekel durch die Ebene so, dass dabei der Mittelpunkt der durchgehenden Molekel von einer Seite der Ebene zur anderen gelangt, nicht dass die ganze Molekel die Ebene passieren muss. Während also für letzteren Fall die Molekel zumindest einen Weg gleich ihrem Durchmesser σ zurücklegen müsste, genügt für den von uns definierten ein unendlich kleiner Weg. So oft aber eine Molekel in diesem Sinn die Ebene passiert, sagen wir, es sei die Bewegungsgrösse $m\xi$, falls m die Masse, ξ die Geschwindigkeit der Molekel senkrecht zur Ebene ist, von ihr hindurchgetragen worden.

Das blosse Passieren von Bewegungsgrösse ohne Passieren einer Molekel sei durch Fig. 1 erläutert. EE ist unsere ideale Ebene. Sie schneidet die Molekel I. Die Molekel II trifft von links kommend die Molekel I. Diese übernimmt durch den Stoss Bewegungsgrösse von I, fliegt gegen III und überträgt Bewegungsgrösse auf III. Auf diese Weise wird Bewegungsgrösse von II auf III, d. h. durch die Ebene EE übergehen, ohne dass in unserem

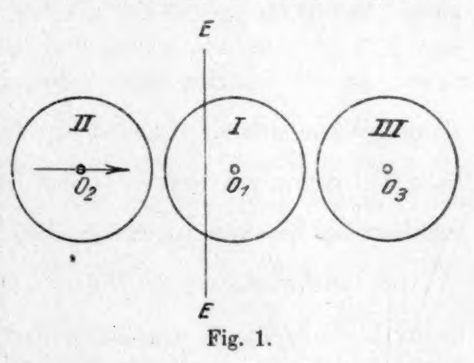


Fig. 1.

---

man häufig die Avogadrosche Zahl, was eine ungerechte Bezeichnungsweise ist, da Avogadro diese Zahl nicht bestimmt hat. Da wir heutzutage fast in allen Arbeiten die Molekelzahl bezogen auf 1 Mol benutzen, so kann es zu keinem Missverständnis mehr kommen, wenn wir konsequent diese Zahl die Loschmidtsche Zahl nennen.

Sinn eine Molekel die Ebene EE passiert hat; denn der Mittelpunkt O_1 der Molekel I hat sich rechts von der Ebene EE nur um eine kleine Strecke verschoben. Es braucht wohl nicht eigens darauf hingewiesen zu werden, dass schon beim Stoss von II auf I dieser Durchgang der Bewegungsgrösse in dem von uns beschriebenen Fall erfolgt. Dieser Teil der Bewegungsgrösse bezogen auf ein verdichtetes Gas und die Flächeneinheit unserer Ebene EE besitzt die Grösse $\frac{NRT}{v}\psi$.

Um alle Zweifel zu heben, sei der erste Teil der Bewegungsgrösse noch besonders berechnet. Vorerst wollen wir der Übersichtlichkeit halber weniger streng vorgehen, doch soll dieser vereinfachten Darstellung dann sofort die strenge folgen.

Wir denken uns wieder durch das Gas eine ideale Ebene gelegt. Wir nehmen an, dass sich ein Drittel der Gasmolekeln senkrecht zu dieser Ebene, die als yz-Ebene eines rechtwinkeligen Koordinatensystems angesehen werden soll, ein Drittel parallel zur y-, ein Drittel parallel zur z-Achse bewegt. Die Ebene werden dann nur Molekeln passieren, die sich senkrecht zu ihr bewegen. Die Weglänge der Molekeln sei l. Jede Molekel macht also eine hin- und hergehende Bewegung von der Doppelamplitude l. Es können somit nur die Mittelpunkte jener Molekeln unsere Ebene passieren, die im Mittel nicht mehr als um die Strecke $\frac{l}{2}$ von der Ebene entfernt sind.

Ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit n, so nehmen $\frac{n}{3}$ an der Bewegung parallel zur x-Achse teil. Das Volumen, in dem sich jene Molekeln befinden, welche die Flächeneinheit unserer Ebene passieren, ist das Volumen eines Zylinders von der Basis Eins und der Höhe l, indem sich die Grundflächen dieses Zylinders im Mittel um $\frac{l}{2}$ links und rechts von unserer idealen Ebene entfernt befinden. Die Anzahl der am Durchgang teilnehmenden Molekeln ist also $\frac{nl}{3}$.

Die Geschwindigkeit der Molekeln sei c, folglich passiert jede $\frac{c}{l}$ mal in der Sekunde die Ebene. Dabei trägt sie eine Bewegungsgrösse mc hindurch. Die von sämtlichen Molekeln durch die Flächeneinheit der Ebene in der Sekunde getragene Bewegungsgrösse entspricht dem Druck p. Es ist somit:

$$p = \frac{nl}{3}\cdot\frac{c}{l}\cdot mc = \frac{nmc^2}{3}.$$

Das ist die Druckformel, welche die kinetische Theorie für ein verdünntes Gas liefert.

In unserer Ableitung spielt die Dichte des Gases keine Rolle; denn die Grösse l, die für verdichtete Gase durch eine sehr komplizierte, allgemein überhaupt noch unbekannte Formel ausgedrückt wird, fällt aus unserer Rechnung heraus.

Auch ohne die einschränkenden Annahmen unserer Beweisführung mit Zugrundelegung der tatsächlichen Verhältnisse können wir das zuletzt gewonnene Resultat ableiten. Wir verallgemeinern die Sache noch dadurch, dass wir ein Gemisch von zwei Gasen annehmen. Wir legen parallel zur yz-Ebene zwei Ebenen durch unser Gas, welche um dx voneinander abstehen. Aus diesen Ebenen schneiden wir die Flächeneinheit derart heraus, dass ein Zylinder von der Grundfläche Eins und der Höhe dx entsteht. Derselbe wird demnach $N_1\,dx$ Molekeln des ersten Gases enthalten. Dessen Molekeln besitzen die mittlere Weglänge l_1 und die Geschwindigkeit c_1. Eine jede solche Molekel wird demnach in der Sekunde $\frac{c_1}{l_1}$ Stösse erfahren. In dem von uns konstruierten Zylinder finden also in der Zeiteinheit $\frac{N_1 c_1}{l_1}\,dx$ Zusammenstösse derartiger Molekeln statt. Das können wir auch so auffassen, dass in der Zeiteinheit $\frac{N_1 c_1}{l_1}\,dx$ Molekeln von diesem Zylinder ausfliegen. Von n Molekeln legen $nae^{-ar}dr$ einen Weg zwischen r und $r+dr$ zurück[1]), wobei wir unter a den reziproken Wert der mittleren Weglänge zu verstehen haben. Von unseren $\frac{N_1 c_1}{l_1}\,dx$ Molekeln werden demnach:

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{l_1^2}\,dx\,dr$$

einen Weg zwischen r und $r+dr$ zurücklegen. Alle Molekeln, deren Bewegungsrichtungen mit der negativen x-Achse einen Winkel ϑ einschliessen derart, dass $r\cos\vartheta > x$ ist, müssen die yz-Ebene passieren. Die Zahl der Molekeln, welche Richtungswinkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ haben, ist nun:

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2}\,dx\,dr\sin\vartheta\,d\vartheta\,^{2)}.$$

[1]) Siehe z. B. G. Jäger, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie, S. 21 ff. Braunschweig 1906.

[2]) Loc. cit. S. 48.

Die Komponente der Bewegungsgrösse, welche eine Molekel senkrecht zur yz-Ebene hat, ist $m_1 c_1 \cos\vartheta$. Die in der Sekunde durch die Ebene getragene Bewegungsgrösse ist somit:

$$\frac{N_1 m_1 c_1^2 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx\, dr \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta.$$

Sehen wir von einem bestimmten Winkel ϑ ab, so ergibt die Integration nach ϑ die gesamte übertragene Bewegungsgrösse. Diese ist also:

$$\frac{N_1 m_1 c_1^2 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx\, dr \int\limits_0^{\arccos\frac{x}{r}} \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{2 l_1^2} e^{-\frac{r}{l_1}} dx\, dr \left[-\frac{\cos^2\vartheta}{2}\right]_0^{\arccos\frac{x}{r}}$$

$$= \frac{N_1 m_1 c_1^2}{4 l_1^2} e^{-\frac{r}{l_1}} dx\, dr \left(1 - \frac{x^2}{r^2}\right).$$

Wenn wir diesen letzten Ausdruck nach x innerhalb der Grenzen o und r integrieren, so finden wir die Bewegungsgrösse, welche sämtliche Molekeln übertragen, die aus einer Tiefe zwischen $x = o$ und $x = r$ kommen und die Flächeneinheit der yz-Ebene durchsetzen. Dies ergibt:

$$\frac{N_1 m_1 c_1^2}{4 l_1^2} e^{-\frac{r}{l_1}} dr \int\limits_0^r \left(1 - \frac{x^2}{r^2}\right) dx = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{4 l_1^2} e^{-\frac{r}{l_1}} dr \left[x - \frac{x^3}{3r^2}\right]_0^r$$

$$= \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1^2} r e^{-\frac{r}{l_1}} dr.$$

Wenn wir nun noch den letzten Ausdruck zwischen 0 und ∞ integrieren, so erhalten wir die gesamte Bewegungsgrösse, die von den Molekeln des ersten Gases in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der yz-Ebene in der Richtung der negativen x-Achse getragen wird. Demnach erhalten wir:

$$\frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1^2} \int\limits_0^\infty r e^{-\frac{r}{l_1}} dr = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1^2} \left[-r l_1 e^{-\frac{r}{l_1}} + l_1 \int e^{-\frac{r}{l_1}} dr\right]_0^\infty$$

$$= \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1} \int\limits_0^\infty e^{-\frac{r}{l_1}} dr = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1} \left[-l_1 e^{-\frac{r}{l_1}}\right]_0^\infty = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6}.$$

Ebensoviel an Bewegungsgrösse wie von rechts nach links wird von links nach rechts durch die Ebene getragen. Die Summe beider ist gleich dem Druck, das ist:

$$p_1 = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{3}.$$

Wiederum entspricht das jenem Druck, den die kinetische Gastheorie für ein verdünntes Gas finden lehrt.

Wir haben dabei nur noch zu bemerken, dass wir die Rechnung durchgeführt haben, als wäre c_1 für alle Molekeln konstant. Diese Bedingung können wir jedoch fallen lassen. Hätten wir etwa in der Volumeinheit ν_1 Molekeln von einer Geschwindigkeit zwischen c_1 und $c_1 + dc_1$, so würden sie einen Druck:

$$\pi_1 = \frac{\nu_1 m_1 c_1^2}{3}$$

erzeugen. Analoge Ausdrücke würden wir für die übrigen Geschwindigkeiten erhalten, so dass schliesslich:

$$p_1 = \Sigma \pi_1 = \frac{m_1}{3} \Sigma \nu_1 c_1^2 = \frac{N_1 m_1 \overline{c_1^2}}{3}$$

wird, wobei jetzt $\overline{c_1^2}$ den Mittelwert der Quadrate der Geschwindigkeiten der Molekeln bedeutet.

Wir haben also wie früher durch die vereinfachte weniger strenge Betrachtungsweise das Resultat erhalten, dass jener Anteil des Druckes eines komprimierten Gases, der durch das Passieren der Molekeln an einer Ebene erzeugt wird, so berechnet werden kann, als kämen gar keine Zusammenstösse unter den Molekeln vor. Zu diesem Anteil kommt dann noch jener hinzu, welcher durch die Förderung der Bewegungsgrösse infolge der Zusammenstösse der Molekeln entsteht. Die Summe beider Teile bildet den Druck, der auf die Gefässwand ausgeübt wird.

Über den Mechanismus, wie das vor sich geht, brauchen wir uns keine Vorstellung zu machen; denn die Gefässwand bleibt in Ruhe, durch sie wird keine Bewegungsgrösse getragen, infolgedessen muss die an die Gefässwand in der Sekunde abgegebene Bewegungsgrösse gleich der oben berechneten sein und das entspricht der Grösse des Druckes.

Wir denken uns jetzt das Gefäss durch eine ideale Wand geteilt, die für das erste Gas durchlässig, für das zweite undurchlässig ist. Das erste Gas wird daher das ganze Gefäss gleichmässig ausfüllen, das zweite soll sich sehr verdünnt nur in einem Teil des Gefässes befinden. Gleichgewicht wird nur vorhanden sein, wenn in beiden Gefässteilen das erste Gas denselben Druck ausübt; denn nur so können in einer gegebenen Zeit gleichviel Molekeln die Wand nach beiden Richtungen passieren. Die Anwesenheit des zweiten Gases in einem Teil des Gefässes ändert daran nichts; denn so oft sich eine Molekel dieses Gases unmittelbar an der Trennungswand befindet, bildet sie in gleicher Weise ein Hindernis für die eintretenden wie für die austretenden Molekeln des ersten Gases.

Es ist also nicht möglich, dass das erste Gas einen einseitigen Überdruck auf die Wand ausübt, wohl erfährt die Wand aber durch das zweite Gas einen einseitigen Druck. Dessen Grösse können wir leicht durch folgende Überlegung finden.

Wir denken uns unsere Zwischenwand als ideale Ebene EE (Fig. 2), parallel dazu eine zweite Ebene $E'E'$. Die Entfernung beider entspreche dem Halbmesser einer Molekel des zweiten Gases, das sich auf der rechten Seite der Ebene EE befinden soll. Jede Molekel des ersten Gases soll EE ungehindert passieren können. Die Mittelpunkte des zweiten Gases befinden sich stets rechts von der Ebene $E'E'$. Nur dann, wenn eine Molekel die Ebene EE trifft, fällt deren Mittelpunkt mit der Ebene $E'E'$ selbst zusammen. In diesem Fall und zwar nur in diesem wird von den Molekeln des zweiten Gases Bewegungsgrösse an die Ebene abgegeben.

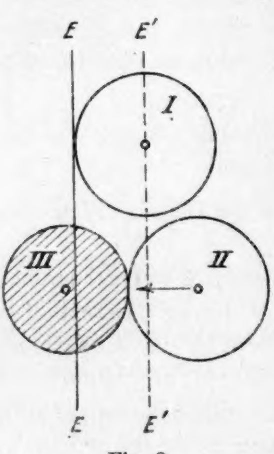


Fig. 2.

Dieses Reflektiertwerden des Mittelpunktes einer Molekel an der Ebene $E'E'$ können wir auch dadurch ersetzen, dass wir annehmen, die Molekel würde ihren Weg nach dem Treffen von EE in derselben Richtung fortsetzen, aber gleichzeitig träte eine andere Molekel, deren Bewegung das genaue Spiegelbild bezüglich der Ebene $E'E'$ ist, in den Gasraum rechts von EE ein.

Wollen wir jetzt den Druck wissen, den die auf die Wand EE auftreffenden Molekeln des zweiten Gases bewirken, so handelt es sich nur darum, genau so wie früher die Bewegungsgrösse zu suchen, welche von den Molekeln des zweiten Gases durch die Flächeneinheit der Ebene $E'E'$ in der Sekunde getragen werden wird. Wie aber bereits gezeigt wurde, berechnet sich dieser Druck so, als wäre nur das verdünnte zweite Gas vorhanden.

Die Förderung der Bewegungsgrösse durch die Molekeln des zweiten Gases kommt nämlich nicht in Betracht, da diese, wie aus Fig. 2 leicht ersichtlich ist, durch die Wand EE nicht gehemmt werden können. Es treffe z. B. die Molekel II des zweiten Gases auf die Molekel III des ersten. Das wird einen Sprung der Bewegungsgrösse durch die Ebene EE bewirken. Eine solche Förderung können aber nur die Molekeln des ersten Gases durch die Ebene EE hervorrufen. Da dies von beiden Seiten im selben Masse geschieht, so darf diese Förderung

für die Berechnung des Gesamtdruckes zwar nicht ausser acht gelassen werden, ein einseitiger Überdruck kann dadurch jedoch nicht entstehen. Erst wenn das zweite Gas so verdichtet wird, dass es auch für sich allein das Boylesche Gesetz nicht mehr befolgt, muss bei der Berechnung des Überdruckes auch auf die Ausdehnung der Molekeln Rücksicht genommen werden. Diesen Fall ziehen wir aber nicht in Betracht.

Auf eine verdünnte tropfbar flüssige Lösung angewendet stellt uns das erste Gas das Lösungsmittel, das zweite die gelöste Substanz dar. Der Überdruck, den das zweite Gas hervorbringt, ist identisch mit dem osmotischen Druck.

Es dürfte durch diese Beweisführung wohl einwandfrei dargetan worden sein, dass wir für die Berechnung des osmotischen Druckes so vorgehen können, als wäre das Lösungsmittel gar nicht vorhanden, während die gelöste Substanz allein im gasförmigen Zustand im Gefäss existieren würde.

Ich will nun wieder zur Darstellung zurückkehren, die ich in der früher erwähnten Abhandlung gegeben habe, anknüpfend an den Fall zweier verdünnter Gase sagte ich weiter: „Nicht ganz so einfach ist die Sache, wenn wir das erste Gas als so dicht ansehen, dass es das Boyle-Charlessche Gesetz nicht mehr befolgt. Wenn wir jetzt eine kleine Menge des zweiten Gases ins Gefäss bringen, wird der Gesamtdruck nicht mehr aus dem Daltonschen Gesetz berechnet werden können. Bekanntlich ist es bis auf den heutigen Tag trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, die Beziehung zwischen Druck und Volumen eines verdichteten Gases genau zu berechnen. Hat das Gas bereits eine gewisse Dichte erreicht, so nimmt der Druck durch Hinzufügen eines zweiten rascher zu, als aus dem Daltonschen Gesetz folgen würde, und zwar um so auffallender, je grösser bereits die Dichte des ersten Gases ist. Es werden somit weitaus mehr Molekeln dieses Gases in derselben Zeit gegen die Gefässwand fliegen als vorher. Soll daher die Zahl der Molekeln im Gefäss sich nicht ändern, so müssen auch von aussen entsprechend mehr Molekeln auf die Gefässwände auffliegen. Das heisst, wir müssen den Druck des äusseren Gases so lange erhöhen bis wiederum gleich viel Molekeln in derselben Zeit hinein- und herausfliegen.

Der Druck im Inneren des Gefässes wurde also durch Hinzubringung des zweiten Gases erstens um jenen Teil erhöht, um welchen wir den äusseren Druck erhöhen mussten, damit im Inneren die Menge des Gases erhalten bleibt. Zweitens wird von dem neu hinzugekommenen Gas ein Druck auf die Gefässwände ausgeübt. Dieser aber kann nach

dem Boyle-Charlesschen Gesetz berechnet werden, so lange die Menge dieses Gases genügend klein bleibt. Denn wiewohl die Zahl der Zusammenstösse, welche diese Gasmolekeln machen, nun eine weitaus grössere ist als früher, für die Rechnung ändern sie an der Durchschnittsbewegung der Gasmolekeln nichts, da ja wegen der gleichmässigen Verteilung der Stossrichtungen diese in ihrer Wirkung in derselben Weise sich kompensieren, wie wir eingangs für ein verdünntes Gas erörtert haben, so dass wir auch hier den Druck des zweiten Gases so rechnen können, als würden die Molekeln ungehindert das ganze Gefäss durchfliegen, bis sie auf eine Wand auftreffen. „Wie immer wir den Gesamtdruck im Gefäss nun gestalten, Gleichgewicht wird nur dann vorhanden sein, wenn das Gasgemisch im Gefäss gegenüber dem umgebenden Gas einen Überdruck aufweist, welcher gleich dem Druck ist, den das zweite Gas für sich allein im Gefäss ausüben würde."

Ich gebe zu, dass den Lesern dieser Zeitschrift diese Darstellungsweise nicht genügend beweiskräftig erscheinen mag und deshalb habe ich mich auch bemüht, den eingangs gegebenen ausführlichen Beweis zu liefern, der aber vollständig mit dem übereinstimmt, was ich soeben in kurzen Worten aus meiner ursprünglichen Arbeit wiederholt habe.

K. Jellinek[1]) sagt nun: „Die Moleküle des verdünnt gelösten Stoffes bewegen sich also nicht etwa, wie vielfach irrtümlich von Gegnern der kinetischen Deutung, aber nicht von Anhängern der kinetischen Theorie angenommen wurde, in dem zur Verfügung stehenden Volumen wie die Moleküle eines verdünnten Gases, dem dieses Volumen frei zur Verfügung steht[2]), sondern ihre Bewegung ist eine solche, wie sie die Moleküle eines stark komprimierten Gases nach van der Waals aufweisen."

Ich glaube, dass mich diese Bemerkung nicht trifft; denn es ist doch wohl zu unterscheiden, ob behauptet wird, ein Vorgang spiele sich in Wirklichkeit in einer gewissen Weise ab oder es ändere für die Rechnung nichts, wenn wir den wirklichen Verlauf durch einen anderen ersetzen. Dass sich die Molekeln der gelösten Substanz in Wirklichkeit so bewegen, als wäre das Lösungsmittel gar nicht vorhanden, habe ich nirgends behauptet.

Es mag hier der Platz sein auf eine weitere Bemerkung K. Jellineks

---

[1]) Loc cit. S. 180.

[2]) Hier macht K. Jellinek die Bemerkung: „Auch G. Jäger verfällt in diesen Irrtum."

einzugehen[1]). Er sagt: „Auch G. Jäger nimmt falscherweise den thermischen Partialdruck des gelösten Stoffes zu $\frac{nRT}{v}$ statt zu $\frac{nRT}{v-b}$ an. Er nimmt also an, dass der gelöste Stoff sich in dem flüssigen Lösungsmittel wie in einem Vakuum bewegt. Jäger findet dann natürlicherweise den thermischen Partialdruck des gelösten Stoffes gleich dem experimentell festgestellten osmotischen Druck $P = \frac{nRT}{v}$. Aus der vermeintlichen Gleichheit des bei der Pfefferschen Versuchsanordnung sich einstellenden osmotischen Überdruckes und des nach dem van 't Hoffschen Gesetz angenommenen thermischen Partialdruckes vom gelösten Stoff folgert er dann die Gleichheit des thermischen Druckes von verdünnter Lösung und reinem Lösungsmittel, wobei er völlige Analogie zwischen einer idealen Gasmischung und einer verdünnten Lösung voraussetzt. Jäger folgert also aus dem zugrunde gelegten van 't Hoffschen Gesetz falscherweise die Gleichheit des thermischen Druckes in verdünnter Lösung und reinem Lösungsmittel."

Auch diese Behauptung widerlegt sich nach meinen früheren Erörterungen von selbst, doch soll im späteren noch einmal darauf zurückgekommen werden.

2. Der innere Druck einer verdünnten Lösung.

In meiner früher zitierten Arbeit findet sich folgende Ausführung[2]): „Der Druck, welcher dem Stosse der Flüssigkeitsmolekeln das Gleichgewicht hält, setzt sich zusammen aus dem inneren Druck der Flüssigkeit und dem äusseren Druck, der für gewöhnlich der Luftdruck ist. Bringen wir eine Zelle mit halbdurchlässiger Wand, welche mit einer Lösung gefüllt ist, in das reine Lösungsmittel, so zeigt sich, dass das Lösungsmittel so lange in die Zelle diffundiert, bis im Inneren eine Druckerhöhung stattfindet, welche dem osmotischen Druck entspricht. Für diesen Fall ist also nach dem Früheren der Gesamtdruck der Lösung immer um den osmotischen Druck höher als der Gesamtdruck unter dem das Lösungsmittel steht. Daraus folgt unmittelbar, dass eine verdünnte Lösung denselben inneren Druck besitzen muss wie das reine Lösungsmittel. Dabei vernachlässigen wir natürlich die Volumsänderung, welche eine Lösung durch Erhöhung des äusseren

[1]) Loc. cit. S. 195.
[2]) Loc. cit. S. 857.

Druckes um den osmotischen Druck erfährt; denn durch eine solche würde ja auch der osmotische Druck ein anderer."

Wem dieser Beweisgang noch nicht genügend erscheint, den möge folgende Ableitung überzeugen. Wir konstruieren uns (Fig. 3) einen Zylinder vom Querschnitt Eins, den in seiner Mitte eine halbdurchlässige Wand in zwei Teile teilt. Die linke Seite F enthalte eine reine Flüssigkeit, für welche die Wand EE durchlässig ist. Die rechte Seite L enthalte in dieser Flüssigkeit verdünnt eine Substanz gelöst, für welche EE undurchlässig ist.

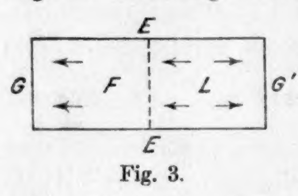


Fig. 3.

Der Druck, unter dem die Molekeln stehen und der gleicherweise von den Molekeln auf die Wand ausgeübt wird, ist gleich der Summe aus dem äusseren und inneren Druck, man nennt ihn passenderweise den thermischen Druck. Er ist in den beiden Teilen des Gefässes verschieden. Die thermischen Druckkräfte, die auf die Mantelfläche unseres Zylindergefässes wirken, halten sich wegen ihrer allseitigen Symmetrie zur Zylinderachse im Gleichgewicht.

Wie steht es nun mit den Kräften parallel zur Zylinderachse? Sie wirken senkrecht auf die Endflächen G und G' und die Zwischenwand EE des Gefässes. Der thermische Druck p_w in der reinen Flüssigkeit kann geschrieben werden:

$$p_w = p_a + p_i,$$

wenn p_a der äussere, p_i der innere Druck ist. Analog sei in der Lösung der thermische Druck:

$$p_w' = p_a + p_i$$

vorhanden. p_w sucht den Zylinder nach links zu bewegen, p_w' nach rechts. Auf die Zwischenwand wirkt, wie wir früher bewiesen haben, nur der osmotische Druck p, welcher das Gefäss nach links zu treiben sucht. Sämtliche Druckkräfte müssen im Gleichgewicht sein. Wäre dies nicht der Fall, so käme der Zylinder aus rein inneren Kräften in Bewegung, was gegen das Prinzip der Erhaltung des Schwerpunktes verstossen würde. Es muss demnach:

$$p_w + p = p_w$$

oder:

$$p_a + p_i + p = p_a' + p_i'$$

sein. Nun ist aber:

$$p_a = p_a + p,$$

d. h. der äussere Druck, unter dem die Lösung steht, ist erfahrungsgemäss im Falle des Gleichgewichts um den osmotischen Druck grösser

als der äussere Druck für das reine Lösungsmittel. Daraus ergibt sich weiter:

$$p_i = p_i',$$

was zu beweisen war.

Die Sache wird vielleicht durch folgende Überlegung noch durchsichtiger. Wären keine Kohäsionskräfte vorhanden, so müsste der gesamte thermische Druck durch den äusseren Druck im Gleichgewicht gehalten werden. Der Druck der Lösung, gleichviel ob äusserer oder thermischer, ist um den osmotischen Druck grösser als jener des reinen Lösungsmittels. Wir führen nun wieder Kohäsionskräfte ein. Der Unterschied der äusseren Drucke soll sich nicht ändern. Die thermischen Drucke bleiben unverändert. Die äusseren Drucke müssen sich demnach um gleiche Grössen verringern, nämlich um den in Lösung und reinem Lösungsmittel gleich grossen inneren Druck.

Vielleicht ist es angezeigt, noch einen Blick auf den mechanischen Vorgang beim Druck auf eine undurchlässige und auf eine halbdurchlässige Wand zu werfen.

Infolge der Förderung der Bewegungsgrösse macht jede Flüssigkeitsmolekel unmittelbar an der Gefässwand eine weitaus grössere Zahl von Stössen auf diese, als aus dem Boyleschen Gesetz folgen würde. Dies trifft für das Lösungsmittel und die gelöste Substanz in gleicher Weise zu. Bei der halbdurchlässigen Wand gestalten sich aber die Verhältnisse ganz anders, und zwar aus dem Grund, weil sich an der halbdurchlässigen Wand die Molekeln des Lösungsmittels und des Gelösten nicht in gleicher Weise drängen wie an der undurchlässigen. Wir können nicht feststellen, wie gross der Anteil des Lösungsmittels, wie gross jener des Gelösten beim thermischen Druck auf eine für beide undurchlässige Wand ist. Sicher ist nur, dass hier der thermische Druck der gesamten Lösung an der Wand G' (Fig. 3) um den osmotischen Druck grösser ist als der thermische Druck des Lösungsmittels an der Wand G. Von einem inneren Druck des Lösungsmittels an der halbdurchlässigen Wand EE kann man überhaupt nicht sprechen. Deshalb ist der Druck, den das Gelöste auf die halbdurchlässige Wand ausübt, nicht identisch mit dem thermischen, sondern mit dem osmotischen Druck. Wie schon erwähnt, dass ich den thermischen Druck des Gelösten mit dem osmotischen Druck identifizieren würde, kann in meiner Abhandlung nirgends gefunden werden.

Dieses Resultat, dass der innere Druck für das reine Lösungsmittel und eine verdünnte Lösung derselbe, oder wie wir auch sagen können, dass bei gleichem äusseren Druck Lösung und Lösungsmittel denselben

thermischen Druck besitzen, ist für die Theorie der Lösungen sehr wichtig, so dass es angebracht erscheint, auch auf die Ableitung dieses Satzes, die K. Jellinek gibt, etwas näher einzugehen und zwar um so mehr, als er meint[1]): „Dieser Satz ist für kinetische Betrachtungen verdünnter flüssiger Lösungen bereits von G. Jäger jedoch auf Grund nicht stichhaltiger Überlegungen ausgesprochen worden.“

Nach der Erweiterung, die ich meinen Ausführungen hier gegeben habe, dürfte diese Behauptung Jellineks wohl kaum aufrecht gehalten werden können. Von seiner eigenen Beweisführung sagt K. Jellinek in einer Fussnote[2]): „Die Überlegungen sind keineswegs streng, doch dürften genaue kinetische Überlegungen zu einem sehr annähernd gleichen Resultat führen. Jedenfalls dürfte das kinetische Zustandekommen des osmotischen Druckes mit obigen Ausführungen annähernd richtig getroffen sein.“

Wir könnten uns sehr kurz fassen. K. Jellinek wendet die van der Waalssche Zustandsgleichung auf verdichtete Gase und Flüssigkeiten an. Theoretisch gilt sie nur für verdünnte Gase, folglich lässt sich aus ihr kein zwingender Schluss für verdichtete Gase und Flüssigkeiten ziehen.

Wir wollen uns damit jedoch nicht begnügen, sondern auch die Schlussweise näher betrachten. Jellinek geht von der Hypothese aus, dass:

$$b = b_L + b_G,$$

d. h. die Volumkorrektion b der van der Waalsschen Zustandsgleichung für eine Lösung setzt sich additiv zusammen aus der Volumkorrektion b_L für das Lösungsmittel und b_G für den gelösten Stoff[3]). Es wird gesetzt:

$$b_G = \frac{b' N}{N'}.$$

(b' Volumkorrektion des reinen Lösungsmittels für N' Mole, im selben Volumen der Lösung befinden sich N Mole des Lösungsmittels.) Ferner ist:

$$b_G = v_G - s_G$$

(v_G Volumen des im Volumen v Gelösten im reinen Zustand, s_G sein wirklich freier Spielraum). Es wird gefunden:

$$v_G = v\,\frac{N' - N}{N'}, \quad s_G = \frac{n(v - b'')}{N''}$$

(N'' Mole des Gelösten in v, b'' Volumkorrektion, n Mole der gelösten Substanz).

---

[1]) Loc. cit. S. 187.

[2]) Loc. cit. S. 193.

[3]) Loc. cit. S. 183.

K. Jellinek führt seine Rechnung nun so fort, dass er annimmt, $\frac{v-b''}{N''}$ sei von $\frac{v-b'}{N'}$ so wenig verschieden, dass man auch schreiben kann:

$$s_G = \frac{n(v-b')}{N'}.$$

Wir wollen jedoch die Rechnung ohne diese Vernachlässigung durchführen und erhalten:

$$b_G = v_G - s_G = v\,\frac{N'-N}{N'} - \frac{n(v-b'')}{N''},$$

$$b = b_L + b_G = \frac{b'N}{N'} + v\,\frac{N'-N}{N'} - \frac{n(v-b'')}{N''},$$

$$bN' = b'N + v(N'-N) - \frac{n(v-b'')N'}{N''},$$

$$N'(v-b) = N(v-b') + \frac{nN'(v-b'')}{N''}.$$

Wir addieren und subtrahieren auf der rechten Seite dieser Gleichung $n(v-b')$ und bringen sie in die Form:

$$\frac{N'}{v-b'} = \frac{N+n}{v-b} - \frac{n}{v-b}\left[1 - \frac{N'(v-b'')}{N''(v-b')}\right].$$

K. Jellinek zieht aus seiner Rechnung den Schluss, dass

$$\frac{N'}{v-b'} = \frac{N+n}{v-b}$$

ist. Dies ist nach unserer Ableitung nur möglich, wenn das negative Glied der rechten Seite Null, d. h. wenn:

$$\frac{N'(v-b'')}{N''(v-b')} = 1$$

wird. Daraus folgt aber:

$$\frac{N'}{v-b'} = \frac{N''}{v-b''}.$$

Nach K. Jellinek selbst ist nun $\frac{N'RT}{v-b'}$ der thermische Druck des Lösungsmittels. Analog wäre $\frac{N''RT}{v-b''}$ der thermische Druck der reinen gelösten Substanz. Da das zwei ganz willkürliche Körper sind, so würden wir das Resultat erhalten, dass alle Flüssigkeiten denselben thermischen oder bei gleichem äusseren denselben inneren Druck haben. Bei der gegenwärtigen Kenntnis des inneren Druckes der Flüssigkeiten

wird dieses Resultat kaum verteidigt werden können; hat doch Wasser der Grössenordnung nach den zehnfachen inneren Druck des Äthers, Quecksilber mehr als den doppelten des Wassers. Eine überzeugende Beweisführung liegt also hier wohl nicht vor.

3. Die Dampfspannung verdünnter Lösungen.

Für die Dampfspannungserniedrigung, welche eine Flüssigkeit bei Zusatz eines sich lösenden Stoffes erfährt, habe ich in meiner Abhandlung[1]) zwei Entwicklungen gegeben. Von der ersten, sehr einfachen und durchsichtigen Beweisführung macht K. Jellinek keine Erwähnung. Er scheint also damit einverstanden zu sein. Bei der zweiten weist er und zwar mit Recht auf Fehler in der Ableitung hin. Indem nun Jellinek den Versuch macht, eine neue Beweisführung zu geben, unterlaufen ihm leider Fehler ganz analoger Art, so dass ich es auch diesbezüglich am Platze finde, neuerdings eine Darstellung zu geben, die vielleicht als einwandfrei gelten kann. Weil aber für das Verständnis des neuen Beweises von grossem Vorteil, halte ich es für angezeigt, auch meinen ersten hier anzuführen.

Denken wir uns einen Teil, etwa 1 ‰ der Molekeln des reinen Lösungsmittels gekennzeichnet, ohne dass dadurch ihre Eigenschaften geändert würden, so werden sich diese „gekennzeichneten“ Molekeln gleichmässig in der Flüssigkeit verteilen. Für die Dampfspannung nehmen wir nun an, dass der Dampf gesättigt ist, wenn in der Sekunde ebensoviel Molekeln von der Flüssigkeit in den Dampf als umgekehrt übertreten. Wegen der gleichmässigen Verteilung der Molekeln wird dann auch im Dampfe 1 ‰ der Molekeln aus gekennzeichneten bestehen. Die „gekennzeichneten“ sollen jetzt bei Beibehaltung ihrer sonstigen Eigenschaften die Fähigkeit verlieren, sich aus der Flüssigkeit zu entfernen. Es muss dann der gesättigte Dampf die gekennzeichneten Molekeln verlieren, weil diese wohl in die Flüssigkeit hinein, aber nicht mehr heraus können. Zwischen den nicht gekennzeichneten Molekeln wird aber das Gleichgewicht bestehen bleiben; denn von diesen werden ja auch weiterhin ebensoviel nach der einen Richtung als entgegengesetzt fliegen. Der Dampfdruck ist also jetzt kleiner als früher.

An dieser Überlegung ändert sich nichts, wenn wir die „gekennzeichneten“ durch die Molekeln einer Substanz ersetzen, welche aus der Lösung in den Dampf nicht übergeht. In der Lösung spielen sie, wie wir gesehen haben, genau dieselbe Rolle wie früher die gekennzeichneten

[1]) Loc. cit. S. 858.

Molekeln. Es ist der innere Druck in einer verdünnten Lösung genau derselbe wie im reinen Lösungsmittel, die gelösten Molekeln können jedoch infolge der grossen Anziehungskräfte, welche die Flüssigkeit auf sie ausübt, die Oberfläche der Flüssigkeit nicht verlassen. Die Zahl der Molekeln des Lösungsmittels, die jetzt in der Sekunde in die Flüssigkeitsoberfläche kommen, ist im selben Masse kleiner wie in unserem fingierten Falle. Im selben Masse muss auch die Dichte des Dampfes und unter der Voraussetzung, dass für den Dampf das Boyle-Charlessche Gesetz gilt, der Dampfdruck kleiner werden. Nennen wir daher die Zahl der Molekeln des Lösungsmittels in der Volumseinheit N, die Zahl der darin befindlichen Molekeln der gelösten Substanz n, den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels p, jenen der Lösung p', so muss die Dampfdruckerniedrigung $p - p'$ sich zum Druck p verhalten wie n zu $N + n$ oder, da wir bei verdünnten Lösungen n gegen N vernachlässigen können, erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n}{N},$$

ein Gesetz, das ja Raoult empirisch gefunden hat.

Wir können dieses Gesetz auch noch auf andere Weise erhalten. Um den Dampfdruck kinetisch zu berechnen, konstruieren wir uns eine „ideale" Flüssigkeit, deren Volumen und Verdampfungswärme unabhängig von äusserem Druck und Temperatur sein soll. Ihr Dampf soll sich wie ein ideales Gas verhalten. Dessen Dichte sei gegenüber jener der Flüssigkeit sehr klein.

Nach Clapeyron und Clausius steht die Verdampfungswärme r einer Flüssigkeit mit der absoluten Temperatur T, dem Druck des gesättigten Dampfes p, dem spezifischen Volumen des Dampfes v und dem spezifischen Volumen der Flüssigkeit v' in der Beziehung:

$$r = T \frac{\partial p}{\partial T}(v - v'). \tag{1}$$

Wir wollen ferner das Boyle-Charlessche Gesetz:

$$pv = RT$$

in der Weise benutzen, dass R sich auf die Masseneinheit der Flüssigkeit bezieht. v' soll so klein sein, dass es gegen v vernachlässigt werden kann, so dass wir:

$$v - v' = \frac{RT}{p}$$

setzen können. Danach wird Gleichung (1):

$$r = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$$

oder:

$$\frac{dp}{p} = \frac{r}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

Für die ideale Flüssigkeit sind in dieser Gleichung bloss p und T als Variabele aufzufassen. Durch Integration erhalten wir somit:

$$lp = -\frac{r}{R} \cdot \frac{1}{T} + lC,$$

wobei lC eine willkürliche Konstante bedeutet. Die letzte Gleichung lässt sich, indem wir für die Logarithmen die Numeri einführen, auch schreiben:

$$p = C.e^{-\frac{r}{RT}}.$$

Ist a die Arbeit, die wir aufwenden müssen, um eine Molekel aus der Flüssigkeit in den Dampf zu bringen und ist n die Zahl der Molekeln in der Masseneinheit Flüssigkeit, so können wir $r = na$, ferner nach dem Boyle-Charlesschen Gesetz:

$$\frac{nm\overline{c^2}}{3} = RT$$

setzen. Danach wird:

$$\frac{r}{RT} = \frac{3a}{m\overline{c^2}}$$

und:

$$p = C.e^{-\frac{3a}{m\overline{c^2}}}.$$

p können wir nun dank unserer Definition einer idealen Flüssigkeit auch aus der kinetischen Theorie herleiten. Es besteht thermisches Gleichgewicht, wenn in der Zeiteinheit ebensoviel Molekeln aus dem Dampf in die Flüssigkeit übergehen, wie umgekehrt aus der Flüssigkeit in den Dampf. Ist ξ die Geschwindigkeitskomponente der Molekeln senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche, so ist $\frac{N\overline{\xi}}{2}$ die Zahl der Molekeln, die in der Zeiteinheit durch die Oberflächeneinheit in die Flüssigkeit übertreten, wenn N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit des Dampfes ist, von denen wegen der gleichmässigen Verteilung der Geschwindigkeiten nach allen Richtungen des Raumes die eine Hälfte gegen die Flüssigkeitsoberfläche, die andere davon weg fliegt. Unter $\overline{\xi}$ verstehen wir somit den Mittelwert der gegen die Flüssigkeitsoberfläche gerichteten Komponenten ξ.

Um die Zahl der Molekeln zu finden, die in der Zeiteinheit durch

die Einheit der Oberfläche unserer Flüssigkeit in den Dampf übergehen, wollen wir wieder vom thermischen Druck der Flüssigkeit ausgehen. Wir fanden dafür:

$$P = \frac{n m \overline{c^2}}{3 v}(1 + \psi).$$

Wir können diese Gleichung auch auf folgende Weise erhalten. Würden die Molekeln der Flüssigkeit einfach das Boylesche Gesetz befolgen, so könnten wir schliessen: Die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, die eine Geschwindigkeitskomponente zwischen ξ und $\xi + d\xi$ senkrecht zu einer idealen Ebene haben, ist nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten:

$$\frac{N_1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi \text{ [1]}.$$

N_1 ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Molekeln. Es passieren somit die Flächeneinheit unserer Ebene in der Sekunde:

$$\frac{N_1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi.$$

Molekeln. Jede derselben trägt durch die Ebene die Bewegungsgrösse $m\xi$, alle zusammen daher:

$$\frac{N_1 m}{\alpha \sqrt{\pi}} \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi.$$

Dazu kommt aber noch die früher erwähnte „Förderung der Bewegungsgrösse“, so dass die gesamte Bewegungsgrösse, welche die Ebene passiert, durch:

$$\frac{N_1 m (1 + \psi)}{\alpha \sqrt{\pi}} \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi$$

gegeben ist.

Kehren wir von der Bewegungsgrösse wieder zur Zahl der in der Zeiteinheit die Flächeneinheit passierenden Molekeln zurück, so haben wir den letzten Ausdruck nur durch $m\xi$ zu dividieren und erhalten:

$$\frac{N_1 (1 + \psi)}{\alpha \sqrt{\pi}} \xi e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi.$$

Jede Molekel muss, um aus der Flüssigkeit in den Dampf übertreten zu können, die Arbeit a leisten. Das kann sie aber nur infolge ihrer kinetischen Energie, d. h. alle Molekeln, deren kinetische Energie

---

[1]) Siehe z. B. G. Jäger, Fortschritte usw. S. 14—16.

$\frac{m\xi^2}{2} > a$ ist, werden übertreten, die anderen werden in die Flüssigkeit zurückkehren. Die Grenze wird also jenes ξ bilden, für das $\frac{m\xi^2}{2} = a$ ist. Dies ergibt $\xi = \sqrt{\frac{2a}{m}}$. Um daher die Gesamtzahl der übertretenden Molekeln zu finden, haben wir unseren letzten Ausdruck zwischen den Grenzen $\sqrt{\frac{2a}{m}}$ und ∞ zu integrieren, also zu bilden:

$$Z = \frac{N_1(1+\psi)}{\alpha\sqrt{\pi}} \int\limits_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} \xi e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi.$$

Die Integration lässt sich leicht durchführen. Es ist ja:

$$\int \xi e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi = \alpha^2 \int \frac{\xi}{\alpha} e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\left(\frac{\xi}{\alpha}\right) = \alpha^2 \int x e^{-x^2} dx = -\frac{\alpha^2 e^{-x^2}}{2}$$

$$= -\frac{\alpha^2 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}}}{2},$$

indem wir $\frac{\xi}{\alpha} = x$ eingeführt haben. Führen wir den gewonnenen Wert in die Gleichung für Z ein, so erhalten wir:

$$Z = \frac{N_1(1+\psi)\alpha}{2\sqrt{\pi}} \left| -e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} \right|_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} = \frac{N_1(1+\psi)\alpha}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{2a}{m\alpha^2}} = \frac{N\bar{\xi}}{2},$$

indem diese Grösse auch gleich der Zahl der aus dem Dampf in die Flüssigkeit übertretenden Molekeln $\frac{N\bar{\xi}}{2}$ sein muss.

Es ist nun weiter[1]):

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\overline{c^2}}{3}} \quad \text{und} \quad \bar{\xi} = \sqrt{\frac{2\overline{c^2}}{3\pi}},$$

so dass wir unsere Gleichung umformen können in:

$$\frac{N}{2}\sqrt{\frac{2\overline{c^2}}{3\pi}} = \frac{N_1(1+\psi)\sqrt{\frac{2\overline{c^2}}{3}}\, e^{-\frac{3a}{m\overline{c^2}}}}{2\sqrt{\pi}}$$

oder:

$$N = N_1(1+\psi)\, e^{-\frac{3a}{m\overline{c^2}}}.$$

1) Loc. cit. S. 75.

Multiplizieren wir diese Gleichung beiderseits mit $\frac{m\overline{c^2}}{3}$, so lässt sie sich auch schreiben:

$$\frac{Nm\overline{c^2}}{3} = \frac{N_1 m\overline{c^2}}{3}(1+\psi)e^{-\frac{3na}{mn\overline{c^2}}},$$

was schliesslich durch Einführung des Dampfdruckes p und des thermischen Druckes der Flüssigkeit P ergibt:

$$p = Pe^{-\frac{r}{RT}}, \tag{2}$$

also genau dieselbe Gleichung, die wir durch Einführung einer idealen Flüssigkeit auf thermodynamischem Wege gefunden haben.

Wir können unsere Ableitung Satz für Satz auf eine verdünnte Lösung anwenden und erhalten:

$$p' = P'e^{-\frac{r'}{RT}}. \tag{3}$$

Hier ist für P' der thermische Druck zu setzen, den das Lösungsmittel für sich allein ausübt. Für r' ist die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels aus der Lösung zu nehmen.

Ich war der unrichtigen Ansicht, dass r' von r verschieden ist. K. Jellinek[1]) hat darauf aufmerksam gemacht und bewiesen, dass $r = r'$ sein muss. Es kann somit nach den Gleichungen (2) und (3) p' von p nur dann verschieden sein, wenn P von P' verschieden ist und es muss dann:

$$\frac{p}{p'} = \frac{P}{P'}$$

sein.

Wir haben nun erstens bewiesen, dass der thermische Druck einer verdünnten Lösung gleich jenem des reinen Lösungsmittels ist. Zweitens hat am thermischen Druck eine Molekel des Gelösten im Mittel denselben Anteil wie eine Molekel des Lösungsmittels. Das geht ohne weiteres aus unseren früheren Betrachtungen hervor. Wir fanden, dass sich der thermische Druck zusammensetzt aus einem Teil, der nach der kinetischen Formel des Boyle-Charlesschen Gesetzes berechnet wird, und jenem Teil, der aus der Förderung der Bewegungsgrösse entspringt. Der erste Teil ist nur von der Zahl der Molekeln, nicht aber von der Natur des Stoffes abhängig. Er ist deshalb im reinen Lösungsmittel und in der Lösung derselbe. Dann muss aber auch der zweite Teil in beiden Flüssigkeiten derselbe sein und da der Anteil, den die Molekeln des Lösungsmittels nehmen, in derselben Weise entsteht wie im reinen

[1]) Loc. cit. S. 204.

Lösungsmittel, also jede Molekel denselben Betrag liefert, sei es in der Lösung oder im reinen Lösungsmittel, so muss wiederum auch jede Molekel des Gelösten ebensoviel liefern wie eine des Lösungsmittels; denn nur so können sie sich zu dem Resultat gleicher thermischer Drucke in der Lösung und im Lösungsmittel ergänzen.

Haben wir daher n Mole in N Molen gelöst, so erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{P}{P'} = \frac{N+n}{N}$$

oder nach Gleichung (4):

$$\frac{p}{p'} = \frac{N+n}{N},$$

woraus wir leicht finden:

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{(N+n)-N}{N} = \frac{n}{N}.$$

Wir haben also auch auf diesem Wege das Raoultsche Gesetz erhalten.

Es mag nachträglich, indem wir das Raoultsche Gesetz als durch die Erfahrung gegeben betrachten, auf thermodynamischem Wege gezeigt werden, wie dieses mit der Gleichheit der Verdampfungswärmen r und r' steht und fällt. Wir gehen von der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung aus. Wie wir bereits früher erwähnt haben, besagt diese, dass:

$$r = T\frac{\partial p}{\partial T}(u-u_1)$$

ist. Analog haben wir für die Lösung:

$$r' = T\frac{\partial p'}{\partial T}(u'-u_1').$$

Aus dem Raoultschen Gesetz der Dampfspannungserniedrigung:

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

finden wir:

$$p' = \frac{N}{N+n}p.$$

Differenzieren wir diese Gleichung nach T, so bekommen wir:

$$\frac{\partial p'}{\partial T} = \frac{N}{N+n}\frac{\partial p}{\partial T}.$$

Ferner nehmen wir für den Dampf das Boyle-Charlessche Gesetz als gültig an. Dann können wir:

$$u-u_1 = \frac{RT}{p}, \quad u'-u_1' = \frac{RT}{p'} = \frac{RT}{p}\cdot\frac{N+n}{N} = (u-u_1)\frac{N+n}{N}$$

setzen. Danach wird:

$$r' = T\frac{\partial p'}{\partial T}(u' - u_1') = T\frac{\partial p}{\partial T}\cdot\frac{N}{N+n}(u - u_1)\frac{N+n}{N}$$

$$= T\frac{\partial p}{\partial T}(u - u_1) = r.$$

Damit ist der Beweis erbracht, dass die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels gleich jener der Lösung ist.

Mit den zwei Ableitungen des Raoultschen Gesetzes durch K. Jellinek kann ich mich jedoch nicht einverstanden erklären. Wir könnten dasselbe einwenden wie früher bei der Ableitung des thermischen Druckes einer Lösung. Mit der van der Waalsschen Zustandsgleichung lässt sich da nichts Exaktes anfangen. K. Jellinek stellt für den Dampfdruck p des reinen Lösungsmittels und p' der Lösung Formeln auf, die nach unserer Schreibweise mit den Gleichungen (2) und (3) übereinstimmen. Bezieht sich r und R auf 1 g der Substanz und ist n die Zahl der Molekeln von 1 g Lösungsmittel, so können wir $r = na$ setzen, falls a die Arbeit ist, welche man leisten muss, um eine Molekel des reinen Lösungsmittels aus dem Inneren der Flüssigkeit in das Dampfinnere überzuführen. Ich schliesse nun weiter: „Ist a' die gesamte Arbeit, die wir aufwenden müssen, um eine Molekel des Lösungsmittels aus der Lösung in das Dampfinnere zu bringen, so ist $r' = na'$ die Verdampfungswärme des Lösungsmittels aus der Lösung. Da nun, wie früher gezeigt wurde, $r = r'$ ist, so würde ich folgern, dass auch $a = a'$ ist.

K. Jellinek schliesst anders. Er sucht darzutun, dass a' von a verschieden ist, und zwar ist $a' > a$. Nichtsdestoweniger ist für ihn $r = r'$. Er erhält auf diese Weise wieder in unserer Schreibart folgende zwei Gleichungen:

$$p = Pe^{-\frac{r}{RT}}, \quad p' = P'e^{-\left(\frac{r}{RT} + \frac{n}{N}\right)}. \tag{5}$$

Indem er anstatt der Drucke vorerst die korrigierten Molekelzahlen einführt und dabei annimmt, dass die den Drucken P und P' entsprechenden Zahlen einander gleichzusetzen sind, erhält er aus den Gleichungen (5):

$$\frac{p}{p'} = e^{\frac{n}{N}} = 1 + \frac{n}{N},$$

da $\frac{n}{N}$ gegen Eins eine kleine Zahl ist. Daraus folgt:

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}.$$

Damit wäre das Raoultsche Gesetz abgeleitet. Ich möchte dazu nur bemerken, dass das mit anderer Motivierung schliesslich auf dasselbe hinausläuft, was K. Jellinek bei mir als fehlerhaft bezeichnet. Er verwandelt aber seine Gleichungen, indem er sie mit RT und dem Molekulargewicht multipliziert, in die Gleichungen (5). Logischerweise sollte man nun erwarten, dass wie er früher die Molekelzahlen jetzt die thermischen Drucke P und P' einander gleichsetzt; denn diese sind ja aus den Molekelzahlen nur durch Multiplikation mit einundderselben Zahl entstanden. Dies tut er aber nicht, sondern jetzt setzt er, wie wir es oben ebenfalls getan haben:

$$P = P'\left(1 + \frac{n}{N}\right)$$

und er erhält die Gleichung:

$$\frac{p}{p'} = \left(1 + \frac{n}{N}\right) e^{\frac{n}{N}}.$$

Nun heisst es weiter[1]): „Vernachlässigt man den ersten Faktor wie früher, so bekommt man:

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{n}{N},$$

vernachlässigt man den zweiten Faktor, so bekommt man:

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N},$$

was mit der Gleichung:

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{n}{N}$$

identisch ist."

Das ist wohl eine gänzlich unerlaubte Schlussweise. Da $\frac{n}{N}$ gegen Eins klein angenommen werden muss, so ist:

$$e^{\frac{n}{N}} = 1 + \frac{n}{N},$$

also: $$\frac{p}{p'} = \left(1 + \frac{n}{N}\right)\left(1 + \frac{n}{N}\right) = \left(1 + \frac{n}{N}\right)^2 = 1 + 2\frac{n}{N}.$$

Man kann doch von zwei gleichen Faktoren den einen nicht beliebig vernachlässigen. Tatsächlich folgt aus Jellineks Gleichung im Widerspruch mit dem Raoultschen Gesetz:

$$\frac{p - p'}{p} = 2\frac{n}{N}.$$

[1]) Loc. cit. S. 206.

Zur Ableitung des Gesetzes der Siedepunktserhöhung, die K. Jellinek im Anschluss an seine Ableitung für die Dampfspannungserniedrigung gibt, können wir in derselben Weise Stellung nehmen. Nach unserem Vorgang ergibt sich folgendes. Wir suchen für die Gleichung (5) jene Temperaturerhöhung ΔT, die den Dampfdruck der Lösung p' gleich dem Dampfdruck p des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur T macht. Aus den von uns gemachten Annahmen für eine ideale Flüssigkeit ist P von der Temperatur unabhängig. Stellen wir daher die Gleichungen:

$$p = Pe^{-\frac{r}{RT}} \quad \text{und} \quad p' = p = P'e^{-\frac{r}{R(T+\Delta T)}}$$

auf, so haben wir unter P und P' Konstanten zu verstehen. Somit ist wieder:

$$P = P'\left(1 + \frac{n}{N}\right),$$

woraus wir die Gleichung:

$$\left(1 + \frac{n}{N}\right)e^{-\frac{r}{RT}} = e^{-\frac{r}{R(T+\Delta T)}}$$

erhalten. Für $1 + \frac{n}{N}$ schreiben wir $e^{\frac{n}{N}}$, dann ist:

$$e^{\frac{n}{N} - \frac{r}{RT}} = e^{-\frac{r}{R(T+\Delta T)}}$$

oder:

$$\frac{n}{N} - \frac{r}{RT} = \frac{-r}{RT\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right)} = -\frac{r}{RT}\left(1 - \frac{\Delta T}{T}\right);$$

das ergibt weiter:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{r} \cdot \frac{n}{N},$$

die für die Siedepunktserhöhung bekannte Formel.

4. Die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen.

K. Jellinek hat auch den Versuch gemacht, die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung auf kinetischem Wege zu berechnen. Er geht dabei von analogen Betrachtungen aus, wie ich sie in meiner Abhandlung dargestellt habe. Bei der Aufstellung seiner Formeln macht er aber denselben Schluss, wie bei der Ableitung der Dampfdruckerniedrigung, gegen den ich mich gewendet habe. Er meint auch hier, dass die Zahl der Molekeln, die aus dem Inneren des reinen Lösungsmittels an die Oberfläche kommen, so wenig verschieden sei von der

Zahl der Molekeln des Lösungsmittels, die aus dem Inneren der Lösung in derselben Zeit an die gleich grosse Oberfläche gelangen, dass diese beiden Zahlen einander gleich gesetzt werden können, was aber, wie er früher gezeigt hat, nicht der Fall ist. Dafür führt er, so wie er es oben beim Übertritt einer Molekel des Lösungsmittels aus der flüssigen Phase in die dampfförmige tat, indem er diese Arbeit für das reine Lösungsmittel und für die Lösung verschieden annimmt, auch verschiedene Arbeiten ein, die notwendig sind, um eine Molekel des festen Körpers in die Flüssigkeit überzuführen, je nachdem dies vom festen Körper in die reine Flüssigkeit oder in die Lösung geschieht. Berücksichtigen wir dies, so ergibt sich wie früher für die Dampfspannungserniedrigung auch jetzt für die Gefrierpunktserniedrigung der doppelte des wirklichen Wertes, nämlich:

$$\Delta T = \frac{2RT^2}{l} \cdot \frac{n}{N},$$

wobei l bekanntlich die Schmelzwärme bedeutet. Demgegenüber möchte ich hier doch im wesentlichen die von mir gegebene Beweisführung wiederholen.

Wir wollen uns den festen Körper unter möglichst einfachen Annahmen konstruieren. Wir denken uns, dass die Molekeln desselben kugelförmig und analog wie die Molekeln einer idealen Flüssigkeit oder eines Gases in lebhafter Bewegung sind. Kühlen wir eine Flüssigkeit bis zum Gefrierpunkt ab, so wird die Geschwindigkeit der Molekeln immer kleiner. Beim Gefrierpunkt haben wir nun anzunehmen, dass, sobald die Molekeln eine bestimmte Anordnung ihrer Lage besitzen, die Kräfte, die sie aufeinander ausüben, derartig gross sind, dass sie ihre gegenseitige Lage von selbst nicht mehr ändern können. Mit noch weiter abnehmender Temperatur soll sich an dieser Anordnung nichts ändern. Nichtsdestoweniger werden wir nicht eine Stabilität im gewöhnlichen mechanischen Sinne haben, sondern die Molekeln werden sich in lebhafter Bewegung um ihre Gleichgewichtslage befinden. Auch die Geschwindigkeiten der Molekeln werden sich beständig ändern und nur deren Mittelwert wird für eine bestimmte Temperatur ein konstanter sein.

Es wird daher an der Oberfläche des festen Körpers vorkommen, dass Molekeln Energien erlangen, die grösser sind als die Arbeit, die notwendig ist, um eine Molekel von der Oberfläche loszureissen, d. h. auch der feste Körper wird verdampfen können, respektive einen bestimmten Dampfdruck besitzen. Dessen Grösse können wir nun genau so bestimmen wie den Dampfdruck einer „idealen“ Flüssigkeit. Wir

können also die Vorgänge an der Oberfläche fester und flüssiger Körper für die Rechnung als vollständig identisch auffassen.

Für den Dampfdruck p_0 einer Flüssigkeit beim Gefrierpunkt, der für den festen und flüssigen Körper derselbe sein muss, weil sonst der Dampf bei gleichzeitiger Anwesenheit der festen und flüssigen Phase nicht im Gleichgewicht wäre, konnten wir die bereits erwähnte Formel aufstellen:

$$p_0 = Ce^{-\frac{r}{RT_0}},$$

wobei C eine Konstante, T_0 den Gefrierpunkt bedeutet. Für den festen Körper erhalten wir desgleichen:

$$p_0 = C'e^{-\frac{r+l}{RT_0}},$$

wobei $r+l$ jene Wärmemenge bedeutet, die aufgewendet werden muss, um 1 g der festen Substanz zu verdampfen; l ist also nichts anderes als die Schmelzwärme des festen Körpers. Die Gleichstellung dieser beiden Ausdrücke ergibt:

$$Ce^{-\frac{r}{RT_0}} = C'e^{-\frac{r}{RT_0}} \cdot e^{-\frac{l}{RT_0}}$$

oder:

$$C = C'e^{-\frac{r}{RT_0}}.$$

Wie für die Molekeln einer idealen Flüssigkeit müssen wir auch für jene des festen Körpers das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz annehmen.

Nennen wir ν die Zahl der Flüssigkeitsmolekeln, die in der Sekunde die Flächeneinheit einer durch sie gelegten idealen Ebene passieren, ν' dieselbe Zahl für den festen Körper, so muss, da C und C' die inneren Drucke beider Körper bedeuten:

$$\frac{\nu}{\nu'} = \frac{C}{C'}$$

sein, d. h. wir können auch schreiben:

$$\nu = \nu' e^{-\frac{r}{RT_0}}. \tag{6}$$

Denken wir uns die Flüssigkeit und den festen Körper in Berührung, so gilt für die Berührungsfläche, dass im Falle des Gleichgewichts ebensoviel Molekeln in der Sekunde von der Flüssigkeit zum festen Körper als umgekehrt fliegen müssen. Wir können nun ν auch als die Zahl der Flüssigkeitsmolekeln ansehen, welche in der Sekunde die Flächeneinheit der Oberfläche des festen Körpers treffen, und $\nu' e^{-\frac{l}{RT_0}}$

ist jener Teil der Zahl ν' der gegen die Flüssigkeit fliegenden Molekeln des festen Körpers, die tatsächlich in die Flüssigkeit übertreten, die also die Oberfläche des festen Körpers tatsächlich verlassen. Die letzte Gleichung gibt uns somit die Bedingung für den Fall des thermischen und mechanischen Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und festem Körper.

Haben wir den Körper in fester und flüssiger Phase und setzen der Flüssigkeit eine geringe Menge einer sich lösenden Substanz zu, so wird, wie wir früher gezeigt haben, die Zahl ν vermindert, und zwar so, dass die Verminderung zu ν sich verhält wie die in der Volumeinheit der Lösung vorhandene Anzahl der Molekeln der gelösten Substanz zur Zahl der Molekeln, die das reine Lösungsmittel in demselben Volumen besitzt. Es werden somit vom festen Körper zur Flüssigkeit mehr Molekeln übertreten als umgekehrt. Wir haben kein Gleichgewicht mehr, es wird der feste Körper schmelzen. Wohl können wir aber das Gleichgewicht wieder herstellen, wenn wir die Temperatur des Ganzen erniedrigen.

Nach Gleichung (6) ist ja die Zahl der vom festen Körper in die Lösung übertretenden Molekeln $\nu' e^{-\frac{l}{RT_0}}$, die Zahl der aus der Lösung zum festen Körper übertretenden ist aber jetzt kleiner, nämlich $\nu - \frac{n}{N}\nu$, wenn sich wie früher n Molekeln der Substanz in N Molekeln des Lösungsmittels befinden. Soll das Gleichgewicht hergestellt werden, so haben wir nach Gleichung (6) die Temperatur T_0 um einen bestimmten Betrag $\varDelta T$ zu erniedrigen, so dass:

$$\nu - \frac{n}{N}\nu = \nu' e^{-\frac{l}{R(T_0 - \varDelta T)}}$$

wird. Nach unseren Voraussetzungen muss $\varDelta T$ gegen T_0 ebenso wie n gegen N sehr klein sein. Wir können daher schreiben:

$$\frac{1}{T_0 - \varDelta T} = \frac{1}{T_0\left(1 - \frac{\varDelta T}{T_0}\right)} = \frac{1}{T_0}\left(1 + \frac{\varDelta T}{T_0}\right) = \frac{1}{T_0} + \frac{\varDelta T}{T_0^2}.$$

Dies, auf obige Gleichung angewandt, ergibt:

$$\nu - \frac{n}{N}\nu = \nu' e^{-\frac{l}{RT_0}} \cdot e^{-\frac{l}{RT_0^2}\varDelta T}$$

oder, wenn wir die letzte e-Potenz mit Berücksichtigung des früher Erwähnten entwickeln:

$$\nu - \frac{n}{N}\nu = \nu' e^{-\frac{l}{RT_0}}\left(1 - \frac{l}{RT_0^2}\varDelta T\right).$$

Unter Heranziehung der Gleichung (6) erhalten wir weiter:

$$\frac{nv}{N} = v'e^{-\frac{l}{RT_0}} \cdot \frac{l}{RT_0^2} \Delta T$$

oder:
$$\frac{n}{N} = \frac{l}{RT_0^2} \Delta T,$$

also:
$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{l} \cdot \frac{n}{N}.$$

Das ist aber nichts anderes als die von van 't Hoff zuerst aus thermodynamischen Betrachtungen gewonnene Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen.

Wir haben zu unseren Ausführungen nur noch folgendes zu bemerken. Bei der Ableitung der Dampfspannungserniedrigung benützten wir den Satz, dass die Verdampfungswärme dieselbe ist, ob wir das reine Lösungsmittel direkt oder aus einer verdünnten Lösung verdampfen. Dasselbe muss für die Schmelzwärme gelten, wenn wir unsere früheren Überlegungen als gültig ansehen wollen. Dass dies der Fall ist, lässt sich aber leicht nachweisen.

Wir wollen den Schmelzpunkt unter dem Druck einer Atmosphäre T_0 nennen. Die betrachtete Flüssigkeit sei Wasser — es lässt sich mit jeder anderen Flüssigkeit dieselbe Betrachtung durchführen — so wird bei höherem Druck der Schmelzpunkt erniedrigt. Für einen bestimmten Druck sei diese Erniedrigung ΔT. Wir nehmen nun folgenden Prozess vor. Wir erwärmen 1 g Eis von der Temperatur $T_0 - \Delta T$ auf die Temperatur T_0 und schmelzen es dann. Wir haben dabei die Wärmemenge $c_e . \Delta T + l_0$ zuzuführen, wenn c_e die spezifische Wärme des Eises ist. Wir können aber auch unter höherem Druck bei der Temperatur $T_0 - \Delta T$ 1 g Eis schmelzen, was die Wärmemenge l' erfordern soll und das Wasser auf T_0 erwärmen. Die gesamte erforderliche Wärmemenge ist also $l' + c_w \Delta T$, wobei c_w die spezifische Wärme des Wassers ist. Die Arbeit beim Zusammendrücken bzw. Ausdehnen des Körpers haben wir als sehr klein vernachlässigt.

Da wir bei beiden Prozessen vom selben Anfangszustand ausgehen und zum gleichen Endzustand gelangen, so muss:

$$c_e . \Delta T + l_0 = l' + c_w \Delta T$$

oder:
$$l' = l_0 - (c_w - c_e) \Delta T \tag{7}$$

sein. Wäre $c_w = c_e$, so würde $l' = l$, d. h. die Schmelzwärme wäre von der Temperatur unabhängig. In erster Annäherung werden wir das

annehmen können, wie wir es bei der Ableitung der Gleichung für den Dampfdruck des Eises getan haben.

Wir führen jetzt folgenden Prozess durch. Wir lassen 1 g Wasser gefrieren und entziehen ihm dabei die Wärmemenge l_0. Wir kühlen das Eis um ΔT ab, was den Wärmeentzug $c_e \Delta T$ verlangt. Nun bringen wir das Eis mit einer verdünnten Lösung vom Gefrierpunkt $T_0 - \Delta T$ zusammen und schmelzen es. Das erfordert die Wärme l'. Jetzt erwärmen wir auf T_0, müssen also noch die Wärmemenge $c_w \Delta T$ jenem Teil der Lösung zuführen, der durch das Schmelzen des Eises entstanden ist. Und nun pressen wir mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand 1 g Wasser aus der Lösung heraus und sind so zum Anfangszustand zurückgekehrt. Die algebraische Summe der zugeführten Energien muss für den ganzen Prozess gleich Null sein. Wir haben also:

$$-l_0 - c_e \Delta T + l' + c_w \Delta T = 0 .$$

Die Arbeit beim Herauspressen des Wassers aus der Lösung haben wir nicht berücksichtigt, weil dafür eine äquivalente Wärmemenge der Lösung entzogen werden muss. Auch diese Gleichung ergibt:

$$l' = l_0 - (c_w - c_e) \Delta T , \tag{8}$$

nur ist jetzt l' nicht die Erstarrungswärme des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur $T_0 - \Delta T$, sondern die Erstarrungswärme des reinen Lösungsmittels in der Lösung. Beide Wärmemengen sind aber, wie die Gleichungen (7) und (8) zeigen und wie wir auch früher vorausgesetzt haben, dieselben. Allerdings haben wir die spezifische Wärme der Lösung gleich jener des reinen Lösungsmittels gesetzt. Wir können dies tun; denn „bei nicht allzu konzentrierten Lösungen kann man die Wärmekapazität nahe gleich derjenigen der Menge des in ihnen enthaltenen Wassers setzen“[1]).

5. Verteilung des Gelösten in zwei einander berührenden Lösungsmitteln.

Im Anschluss an das Frühere wollen wir noch den Nernstschen Satz ableiten, dass für nicht dissoziierende Substanzen das Verhältnis der Konzentrationen in zwei einander berührenden Lösungsmitteln, die sich gegenseitig nur sehr wenig lösen, unabhängig von der Menge der gelösten Substanz ist.

Wie die Molekeln einer Flüssigkeit aufeinander Anziehungskräfte ausüben, so müssen solche auch zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und der gelösten Substanz bestehen, da sich letztere sonst aus

[1]) Nernst, Theoret. Chemie S. 102 (1913).

der Flüssigkeit vollständig verflüchtigen würde. Im Inneren des Lösungsmittels halten sich diese Kräfte nach allen Richtungen des Raumes im Gleichgewicht. An der Oberfläche der Lösung hingegen erfährt die gelöste Substanz einen Zug gegen das Innere. Um eine Molekel der gelösten Substanz aus der Lösung zu entfernen, ist daher ein bestimmter Arbeitsaufwand nötig, welcher der Verdampfungswärme analog ist, die notwendig ist, um eine Flüssigkeitsmolekel in Dampf zu verwandeln. Bringen wir eine Molekel der gelösten Substanz in die Lösung, so wird die entsprechende Arbeit wiedergewonnen.

Grenzen zwei Lösungsmittel, die sich nur wenig mischen, aneinander, so können die Molekeln der gelösten Substanz nach beiden Richtungen die Trennungsfläche durchsetzen. Im allgemeinen wird dabei nach der einen Richtung eine Arbeit aufgewendet werden müssen, die in entgegengesetzter immer wieder gewonnen wird.

Wir denken uns eine horizontale Trennungsfläche. Es wird dann zwischen den beiden Lösungen Gleichgewicht herrschen, wenn in der Zeiteinheit durch die Einheit der Trennungsfläche gleichviel Molekeln der gelösten Substanz von oben nach unten und von unten nach oben wandern. Wir haben hier ein Problem, das noch leichter zu lösen ist, als das des Dampfdruckes einer Flüssigkeit, indem die verdünnt gelöste Substanz rechnerisch wie ein Gas behandelt werden kann, welches das Boyle-Charlessche Gesetz befolgt.

Indem wir die früher gewählten Bezeichnungen auch hier anwenden, gelangen wir zu folgendem. Die Zahl der Molekeln, die in der Zeiteinheit die Flächeneinheit von oben nach unten passieren können, ist:

$$\frac{N'\bar{\xi}}{2}, \tag{9}$$

wobei $\bar{\xi}$ den Mittelwert der positiven Geschwindigkeitskomponenten der Molekeln senkrecht zur Trennungsebene vorstellt. In entgegengesetzter Richtung wandern entsprechend:

$$\frac{N}{\alpha\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} \xi e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi = \frac{N\alpha}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{2a}{m\alpha^2}} \tag{10}$$

Molekeln. Hier bedeutet a die Arbeit, die zur Überwindung der Molekularkräfte notwendig ist, wenn eine Molekel durch die Trennungsebene von unten nach oben geht.

Für das Gleichgewicht müssen nun die Ausdrücke (9) und (10) einander gleich, d. h.:

$$N' = N e^{-\frac{2a}{m\alpha^2}} \tag{11}$$

sein, da $\xi = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}$ ist.

Die Arbeit a steht in naher Beziehung zu den Lösungswärmen. Es sei λ die Lösungswärme für ein Mol des Gelösten im unteren Lösungsmittel. Die Lösung soll dabei so verdünnt sein, dass bei weiterer Verdünnung keine Wärme mehr erfolgt. Analog sei λ' die Lösungswärme für das obere Lösungsmittel. Lösen wir daher im unteren ein Mol und entziehen oben ein Mol des Gelösten, so muss zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts ein Mol durch die Trennungsfläche vom unteren ins obere Lösungsmittel wandern. Beim Lösen wenden wir unten die Lösungswärme λ auf, beim Ausscheiden gewinnen wir oben λ'. Beim Überführen aus dem unteren in das obere Lösungsmittel ist der Arbeitsaufwand na notwendig, wenn n die Zahl der Molekeln eines Mols des Gelösten bedeutet. Rechnen wir die aufgewendeten Energien positiv, die gewonnenen negativ, so muss, da, nachdem unser Mol gelöster Substanz nach seiner Wanderung, desgleichen unsere Lösungen sich wieder in ihrem ursprünglichen Zustand befinden:

$$\lambda + na - \lambda' = 0$$

sein, oder es ist:

$$a = \frac{\lambda' - \lambda}{n}.$$

Wir können daher:

$$\frac{2a}{m\alpha^2} = \frac{2(\lambda' - \lambda)}{nm\alpha^2} = \frac{\lambda' - \lambda}{RT}$$

setzen, so dass sich Gleichung (11) auch schreiben lässt:

$$\frac{N}{N'} = e^{\frac{\lambda' - \lambda}{RT}}.$$

Solange die Lösungen genügend verdünnt bleiben, sind die Lösungswärmen λ und λ' von der Konzentration der Lösungen unabhängig. Es ist daher bei konstanter Temperatur T auch $\frac{\lambda' - \lambda}{RT}$ eine von der Konzentration der Lösungen unabhängige Grösse und es wird:

$$\frac{N}{N'} = \text{konst.},$$

so wie es der Nernstsche Satz fordert.

Zusammenfassung.

Es wird eine Entwicklung des Zusammenhanges zwischen Druck und Volumen für ein komprimiertes Gas gegeben. Die van der Waalssche Zustandsgleichung ist theoretisch nur für verdünnte Gase gültig. Es wird ausserdem durch eine vereinfachte und durch eine völlig strenge Entwicklung gezeigt, dass jener Anteil des Druckes eines komprimierten Gases, der durch Passieren der Molekeln an einer Ebene erzeugt wird, so berechnet werden kann, als kämen gar keine Zusammenstösse unter den Molekeln vor. Zu diesem Anteil kommt dann noch jener hinzu, welcher durch die „Förderung der Bewegungsgrösse" infolge der Zusammenstösse der Molekeln entsteht. Die Summe beider Teile bildet den Druck, der auf die Gefässwand ausgeübt wird. Nach Einführung halbdurchlässiger Wände lässt sich zeigen, dass der osmotische Druck für die Rechnung das Resultat ergibt, als wären die Molekeln des Gelösten allein im Gefäss vorhanden. Es wird weiter gezeigt, dass eine verdünnte Lösung denselben inneren Druck besitzen muss wie das reine Lösungsmittel. Es werden dafür mehrfache Beweise geliefert, wohingegen von K. Jellineks Beweis gezeigt wird, dass er nicht befriedigt. Für die Dampfdruckerniedrigung einer Lösung gelingt es, zwei Beweise zu erbringen, sowie die Siedepunktserhöhung und die van 't Hoffsche Gleichung der Gefrierpunktserniedrigung abzuleiten. Mit der Jellinekschen Ableitung dieser Gleichungen kann sich der Verfasser nicht einverstanden erklären. Endlich wird noch gezeigt, wie man auf kinetischem Wege zu dem Nernstschen Satz gelangt, dass für nicht dissoziierende Substanzen das Verhältnis der Konzentrationen in zwei einander berührenden Lösungsmitteln, die sich gegenseitig nur sehr wenig lösen, unabhängig von der Menge der gelösten Substanz ist.

Es ist nicht leicht, die Eigenschaften der Materie nach der kinetischen Theorie einwandfrei darzustellen. Fast jede Errungenschaft der kinetischen Gastheorie hat einen dornenvollen Weg hinter sich, der eine Reihe von Irrtümern darstellt, die beseitigt werden mussten, bis die reine Gestalt eines unanfechtbaren Beweises vor uns stand. Ähnliches zeigt sich auch bei der kinetischen Theorie der Lösungen. Wohl möchte ich glauben, dass mir die hier gegebenen Darstellungen möglichst einwurfsfrei gelungen sind. Behaupten möchte ich es aber nicht, sondern vielmehr die Fachgenossen zur Mitarbeit auf einem Gebiet ermuntern, auf dem es noch sehr viel zu tun gibt.

Wien, den 30. November 1917.

Optische Untersuchungen über die Konstitution einiger Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms, sowie deren Ester und Salze.

Von

Konrad Schaefer.

Experimentell bearbeitet mit Willy Köhler[1].

(Mit 1 Figur und 4 Kurventafeln im Text.)

(Eingegangen am 7. 5. 18.)

Inhalt:

1. Einleitung. 2. Unterchlorige Säure, Unterchlorigsäureester und Hypochlorite. 3. Unterbromige Säure und Natriumhypobromit. 4. Chlordioxyd, chlorige Säure und Chlorite. 5. Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure und ihre Salze.

1. Einleitung.

Nachdem die Untersuchungen des Verf. über die Salpetersäure[2]) und ihre Salze[3]) ergeben hatten, dass in dieser Säure vorwiegend zwei durch charakteristische Absorptionsspektren ausgezeichnete, konstitutiv verschiedene Formen anzunehmen sind, die in einer durch den Wassergehalt der Säure bedingten Gleichgewichtsbeziehung zueinander stehen, wurden die optischen Messungen auch auf andere anorganische Säuren[4]) ausgedehnt, um hier ebenfalls nach analogen Verhältnissen zu forschen. Inzwischen hat auch A. Hantzsch[5]) eine entsprechende, obwohl optisch weniger ausgeprägte konstitutive Veränderlichkeit der Karboxylgruppe

---

[1]) Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Sommer 1914 abgeschlossen und konnte, da Herr Köhler am Kriege teilnahm, erst jetzt veröffentlicht werden.

[2]) Optische Untersuchungen über die Konstitution der Salpetersäure, Zeitschr. f. anorg. Chemie **97,** 285 (1916). Das Absorptionsspektrum der dampfförmigen Salpetersäure, Zeitschr. f. anorg. Chemie **98,** 70 (1916). Optische Untersuchungen über die Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, Zeitschr. f. anorg. Chemie **98,** 77 (1916).

[3]) Über die Absorptionsspektren der Nitrate, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8,** 212 (1910). Optische Untersuchungen über die Konstitution der Nitrate (hier auch Zusammenstellung der Ergebnisse), Zeitschr. f. wiss. Phot. **17,** 193 (1918).

[4]) Konr. Schaefer: Optische Untersuchungen über die Konstitution anorganischer Säuren, Salze und Ester, Zeitschr. f. Elektrochem. **21,** 181 (1915).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **50,** 1422 (1917).

nachgewiesen und die Theorie aufgestellt, dass zwischen zwei Konstitutionsformen der Säuren zu unterscheiden ist, deren Verschiedenheit im Sinne der Wernerschen Koordinationslehre durch die Art der Wasserstoffbindung gekennzeichnet ist. Solange sich der Wasserstoff noch in Hydroxylbindung in der 1. Sphäre des Zentralatoms befindet, ist die Säure als ψ-Säure zu bezeichnen. Die echte Säure entsteht erst dann, wenn der Wasserstoff ionogen in der 2. Sphäre gebunden wird und infolgedessen seine Affinität mit zwei Sauerstoffatomen (bei den Karbonsäuren) oder mit drei Sauerstoffatomen (bei der Salpetersäure) betätigen kann.

Demgemäss ist die ψ-Säure konstitutiv und daher auch optisch identisch mit den Estern, während die echte Säure den Typus der Salze besitzt. Die grosse Dissoziationstendenz besonders der Alkalisalze ist durch den ausgeprägt elektropositiven Charakter der Alkalimetalle bedingt, die offenbar am stärksten dazu neigen, ihre Affinität mit allen Sauerstoffatomen des Säurerestes auszutauschen, d. h. eine ionogene Bindung einzugehen.

Die Bedeutung der Affinitätszersplitterung des Wasserstoffs für das Dissoziationsphänomen ist schon früher und besonders von H. Kauffmann[1]) betont worden. Den Einfluss der elektrischen Charakteristik des Metalls, also seine Stellung in der Spannungsreihe, auf die Konstitution des Säurerestes in den Salzen hat Verf. für die Nitrate nachgewiesen[2]).

Für eine weitere Prüfung der hier skizzierten Vorstellungen über die Konstitution der Säuren, Salze und Ester schienen die Sauerstoffsäuren der Halogene besonders geeignet zu sein. So ist in der Reihe $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ dem Wasserstoff zunehmend die Möglichkeit gegeben, seine Affinität zu zersplittern, d. h. eine ionogene Bindung einzugehen, und es steht hiermit auch im Einklang, dass die Perchlorsäure und die Chlorsäure starke Säuren sind, während die Ionisationstendenz der unterchlorigen Säure äusserst gering ist.

Einer optischen Untersuchung der in Frage kommenden Säuren sind natürlich dadurch Grenzen gesetzt, dass die Lichtabsorption im zugänglichen Spektralbereich ausreichend sein muss, um typische Spektren zu bilden. Aus diesem Grunde kamen die Perchlorsäure und Chlorsäure, sowie die betreffenden Alkalisalze wegen ihrer Durchlässigkeit nicht in Betracht. Dagegen liess sich die Absorption der Bromsäure und Jodsäure mit ihren Salzen vergleichen, woraus indirekt auf die Konstitution

[1]) Die Valenzlehre, 1911.

[2]) Optische Untersuchungen über die Konstitution der Nitrate, Zeitschr. f. wiss. Phot. 17, 193 (1918).

der Chlorsäure und Chlorate geschlossen werden konnte. Versuche über die chlorige Säure bestätigten die Annahme von Bray[1]), dass diese Säure nur in sehr geringer Konzentration existenzfähig ist, während die Chlorite als optisch durchlässig gefunden wurden. Am interessantesten waren die Ergebnisse bei der unterchlorigen Säure und entsprechend bei der unterbromigen Säure. Hier konnte der Nachweis erbracht werden, dass der Säure auch in verdünnter wässeriger Lösung dieselbe Konstitution zukommt wie den Estern, dass also die Säure fast nur in der ψ-Form vorliegt, während das Spektrum der Salze hiervon völlig verschieden ist, woraus sich die prinzipielle Verschiedenheit der Konstitution von Säure und Salz ergibt.

Die Photographie der Spektren und deren Auswertung erfolgte in der früher ausführlich beschriebenen Weise[2]). Die untersuchten Konzentrationen[3]) und Schichtdicken sind an den Kurventafeln verzeichnet.

2. Unterchlorige Säure, Unterchlorigsäureester und Hypochlorite.

Die unterchlorige Säure wurde nach Markownikoff[4]) durch Einleiten von Chlor in Wasser, in dem Quecksilberoxyd suspendiert war, und darauffolgende Destillation der Reaktionsflüssigkeit als reine wässerige Lösung erhalten. Der Gehalt an Säure wurde durch Titration nach der von Klimento[5]) angegebenen Methode festgestellt, die gestattet, etwa vorhandenes freies Chlor in der Lösung zu bestimmen, und die darauf beruht, dass unterchlorige Säure aus Jodkalium nur die Hälfte Jod, die Gesamtmenge jedoch erst auf Säurezusatz abscheidet. Auf Grund dieser Titrationen waren die Lösungen praktisch völlig chlorfrei. Die optischen Untersuchungen wurden mit verschiedenen Präparaten ausgeführt und ergaben übereinstimmende Resultate.

Da die unterchlorige Säure lichtempfindlich ist, war zu erwarten, dass sie ein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt. Die optische Untersuchung wurde aber erschwert durch die bei Ultraviolettbelichtung stattfindende Abspaltung von Chlor, welches ebenfalls im Ultraviolett absorbiert, und so mussten zuerst orientierende Messungen über den optischen Einfluss dieser Störung angestellt werden.

Durch mehrere Versuchsreihen wurde festgestellt, dass Chlor in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 569 (1906).

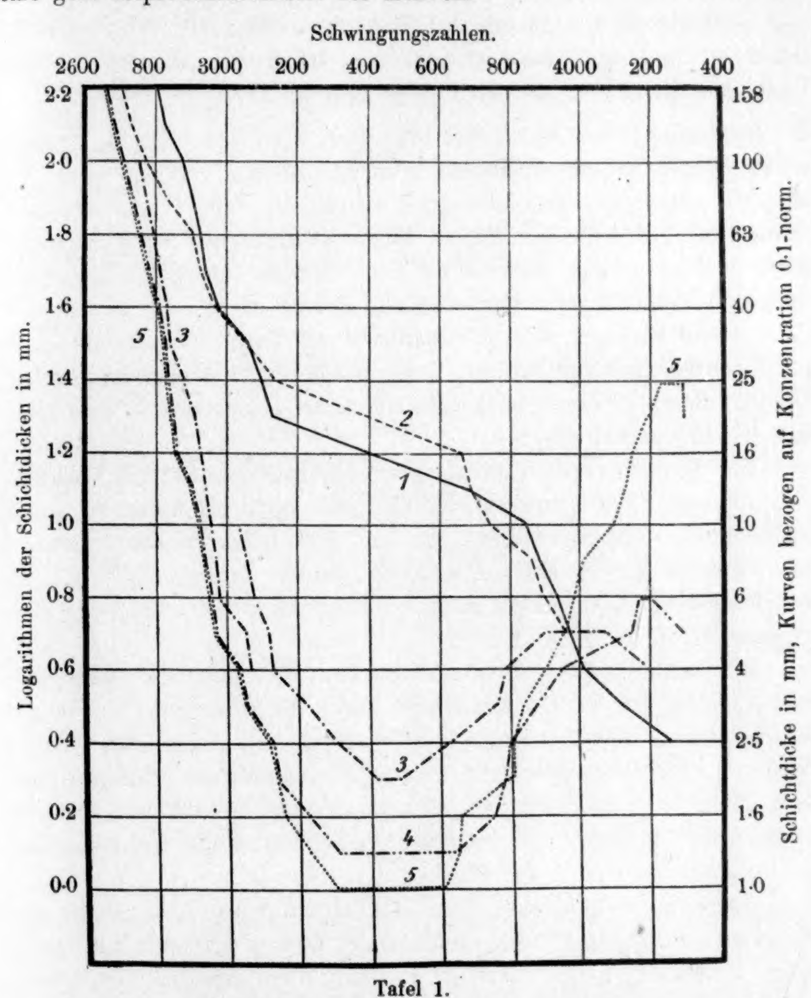
[2]) Konr. Schaefer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8**, 221—230 (1910). Vgl. auch die Anweisungen in dem Buche von H. Ley: Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911.

[3]) n = Äquivalentnormal.

[4]) Lieb. Ann. **336**, 314 (1904).

[5]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 718 (1903).

den Mengen, welche im ungünstigsten Falle durch die Zersetzlichkeit der unterchlorigen Säure entstehen könnten, das Spektrum nur in geringem Masse verändert, und die folgenden Messungen ergaben auch eine gute Reproduzierbarkeit der Kurven.



Tafel 1.

Unterchlorige Säure, ihre Salze und Ester.

1. ——— 0·1-n. $HOCl$ in Wasser bei 0° und 20°.
2. - - - - 0·2-n. C_2H_5OCl in Petroläther.
3. —·—· 0·1- und 0·01-n. $HOCl$ in 0·05-, bzw. 0·005-n. $NaOH$. (Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes.)
4. —··— 0·1-n. $Na[ClO]$ in Wasser.
5. ········ 0·1-n. $Na[ClO]$ in norm. $NaOH$.

Identisch mit $Li[ClO]$ in $LiOH$.
„ „ $K[ClO]$ in KOH.
„ „ $Ba[(ClO)_2]$ in $Ba(OH)_2$.

Tafel 1 zeigt die Absorption bei den Konzentrationen 1—0·01-norm. Der Verlauf der Kurven entspricht einer starken allgemeinen Absorption, wenn auch die Tendenz zur Bildung eines allerdings sehr breiten Bandes unverkennbar ist.

Auffällig ist die scheinbare Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, die theoretisch ausgeschlossen ist, da, wie später gezeigt wird, in dem Gleichgewicht:

$$HOCl \rightleftarrows H^{\cdot} + ClO'$$

die Hypochloritionen wahrscheinlich anders absorbieren als die undissoziierte Säure. Dieser scheinbare Widerspruch wird erklärt durch den äusserst geringen Dissoziationsgrad der Säure, deren Konstante nach Sand[1]) bei 17° $4{\cdot}7 \,.\, 10^{-8}$ beträgt. Daher ist die Menge der Hypochloritionen viel zu gering, um sich bei der relativen Unempfindlichkeit der optischen Methode geltend zu machen, und so ist es auch verständlich, dass unsere Versuche, die Dissoziation durch Zusatz von Schwefelsäure noch weiter zurückzudrängen, keine Änderung der Kurven ergaben. Ebensowenig war eine Abhängigkeit von der Temperatur in dem Intervall 0—20° nachzuweisen.

Ein nennenswerter Einfluss des Lösungsmittels auf das Spektrum der unterchlorigen Säure scheint ebenfalls nicht zu bestehen. Durch Ausschütteln wässeriger Lösungen mit Petroläther wurden Lösungen der Säure in diesem Medium erhalten; jedoch bewegten sich die Abweichungen der Absorptionskurven innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen.

Die Darstellung des Unterchlorigsäureäthylesters erfolgte nach den Angaben von Tr. Sandmeyer[2]) durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Teil Natriumhydroxyd und 1 Teil Alkohol in 9 Teilen Wasser[3]). Das abgezogene Öl wurde mit Eiswasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und bei vermindertem Drucke destilliert. Der Ester wurde in Äther und Petrolätherlösung untersucht und ergab dasselbe Spektrum wie die Säure.

Dagegen veränderte die Salzbildung den Charakter der Kurve vollständig. Wurde die wässerige Lösung der Säure mit Natronlauge vollständig neutralisiert, so entstand ein ausgeprägtes, tiefes, breites Band. Unvollständige Neutralisation führte zu Mischkurven zwischen den Absorptionstypen der Säure und des Salzes.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 610 (1904).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 857 (1886).

[3]) Hierbei ist für gute Kühlung mit Eiswasser zu sorgen. Eine Kühlung mit Leitungswasser, wie Sandmeyer angibt, genügte nicht, da sich der Ester bei der Reinigung stets unter Verpuffung zersetzte.

Die starke Hydrolyse der Hypochlorite war optisch deutlich nachweisbar, denn ein Überschuss von Natronlauge führte zu einer weiteren Vertiefung des Bandes und Verstärkung seiner Persistenz. Der Dissoziationsgrad hingegen erwies sich als optisch bedeutungslos. Wurde nämlich die Dissoziation durch Zusatz einer grossen Menge des durchlässigen Natriumchlorids zurückgedrängt, so blieb das Spektrum unverändert.

Die Konstitution der Hypochlorite ist ferner unabhängig von der Natur des Kations, sofern stark elektropositive Metalle in Frage kommen, denn die Salze des Lithiums, Natriums, Kaliums und Baryums waren optisch identisch.

Die spektroskopischen Ergebnisse führen also zu dem Schluss, dass die unterchlorige Säure und ihre Ester gleiche Konstitution haben, dass aber die Salzbildung eine tiefgreifende Änderung in der Struktur des Säurerestes hervorruft.

Gibt man der undissoziierten Säure in Übereinstimmung mit Vorländer[1]) die Formel *ClOH*, so bliebe nach der formalen Valenzlehre für die Salze nur die Formel *OClMe* mit dreiwertigem Chlor. Diese Formel ist offenbar wenig befriedigend, denn sie steht im Widerspruche zu der starken Affinität der Alkalimetalle zum Sauerstoff.

Zweckmässiger wird man auch in vorliegendem Falle von Vorstellungen ausgehen, wie sie A. Hantzsch[2]) auf Grundlage der Koordinationslehre von A. Werner[3]) für die konstitutive Änderung von Säuren bei ihrem Übergang in die dissoziierbare Form, sowie bei der Salzbildung entwickelt hat.

Bei der unterchlorigen Säure fehlen die Voraussetzungen, welche z. B. bei der Chlorsäure und in noch höherem Masse bei der Perchlorsäure den Übergang der ψ-Säure in die echte Säure ermöglichen, nämlich die *O*-Atome, welche sich an der Bindung des *H* beteiligen und diesen hierdurch erst dissoziationsfähig machen, entsprechend den Formeln:

$$Cl\begin{matrix} \diagup O \\ = O \\ \diagdown OH \end{matrix} \rightarrow ClO\begin{matrix} O \cdots \\ \\ O \cdots \end{matrix} H \text{ oder } [ClO_3]H.$$

Demgemäss ist das Gleichgewicht der unterchlorigen Säure zu veranschaulichen:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1632 (1901).

[2]) Loc. cit.

[3]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 3. Aufl. Braunschweig 1913.

$$ClOH \rightleftarrows \begin{matrix} Cl \\ | \diagdown \\ O - H \end{matrix} \rightleftarrows ClO' + H^{\cdot},$$

oder, wenn wir mit **Werner** durch eine eckige Klammer die Grenze zwischen 1. und 2. Sphäre bezeichnen und annehmen, dass die ausserhalb der Klammer befindlichen, d. h. ionogen gebundenen Atome im Affinitätsaustausch mit dem ganzen eingeklammerten Komplex stehen:

$$ClOH \rightleftarrows [ClO]H \rightleftarrows [ClO]' + H^{\cdot}.$$

Dieses Gleichgewicht ist soweit nach links verschoben, dass die dissoziierbare Form nur in äusserst geringem Betrage besteht und demgemäss auch kaum *ClO*-Ionen gebildet werden können.

Bei der Salzbildung betätigen offenbar die stark positiven Alkali- und Erdalkalimetalle ihre Affinität leichter zu den beiden negativen Elementen *O* und *Cl*, so dass die Konstitution mit ionogener Metallbindung bevorzugt wird und daraufhin starke Dissoziation stattfindet:

$$\begin{matrix} Cl \\ | \\ O \end{matrix}\!\!>Na \rightleftarrows \left.\begin{matrix} Cl \\ | \\ O \end{matrix}\right\}' + Na^{\cdot} \quad \text{oder:} \quad [ClO]Na \rightleftarrows [ClO]' + Na^{\cdot}.$$

Die verschiedene Konstitution von Säure und Salz ist zweifellos auch der Grund für ihr verschiedenes chemisches Verhalten. So müsste bei gleicher Konstitution von Säure und Salz eine Hypochloritlösung eine unmessbar hohe Tendenz haben, unter Sauerstoffentwicklung in Chlorid überzugehen[1]), falls dieser Berechnung die Messungen an der Säure zugrunde gelegt werden. Dass diese hohe Oxydationskraft nicht auftritt, dass vielmehr die Hypochlorite verhältnismässig stabil sind, wurde früher auf Reaktionswiderstände unbekannter Art zurückgeführt. Die optische Methode hat hingegen gezeigt, dass ein derartiger Vergleich wegen der Konstitutionsverschiedenheit von Säure und Salz überhaupt unzulässig ist.

3. Unterbromige Säure und Natriumhypobromit.

Die unterbromige Säure wurde wie die unterchlorige Säure nach **Dancer**[2]) in wässeriger Lösung erhalten durch Schütteln von Bromwasser mit Quecksilberoxyd und nachfolgender Destillation unter vermindertem Druck. Der Gehalt wurde ebenfalls durch Titration ermittelt. Die Lösungen enthielten nur sehr geringe Spuren freien Broms. Das Natriumsalz wurde durch Neutralisation der Säure mit Natronlauge in wässeriger Lösung gebildet und photographiert.

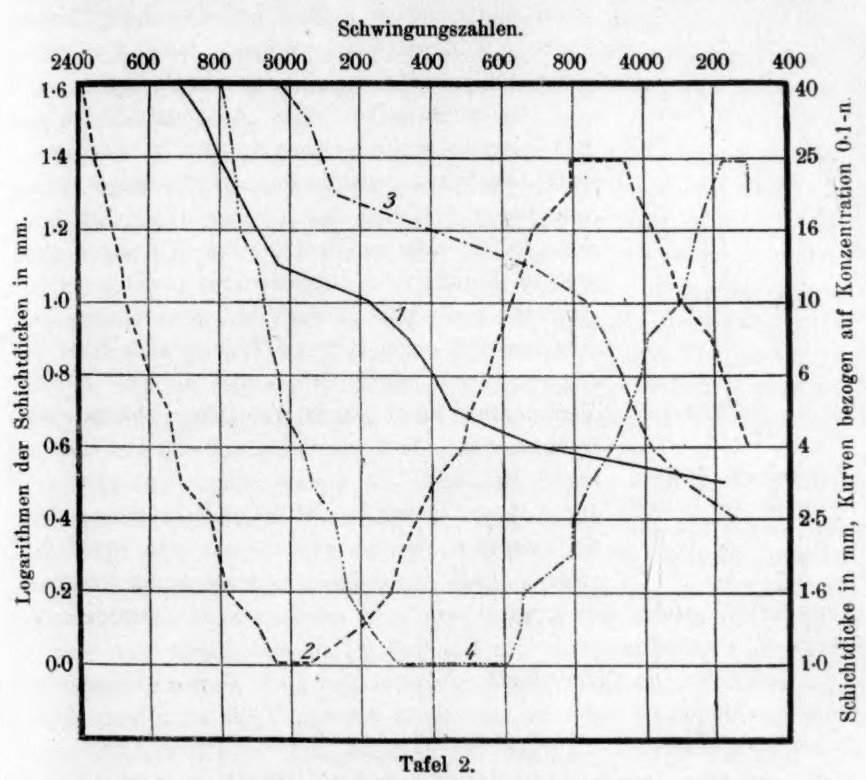
Die optische Untersuchung der unterbromigen Säure und ihres

---

[1]) Abegg, Handbuch der anorg. Chemie IV², 160 (1913).

[2]) Lieb. Ann. **125**, 243 (1863).

Alkalisalzes ergab eine weitgehende Analogie zu der unterchlorigen Säure (Taf. 2). Der Verlauf der Kurven ist völlig ähnlich, nur hat, wegen der bathochromen Wirkung des Broms, eine starke Verschiebung nach langen Wellen stattgefunden. Die Folgerungen, welche auf Grund der Spektren für die Konstitution von Säure und Salz bei der unterchlorigen Säure gezogen worden sind, haben also auch hier Gültigkeit.



Tafel 2.

Vergleich der unterbromigen und unterchlorigen Säure, sowie ihrer Salze.

1. ——— 0·024-n. unterbromige Säure. | 3. —·— 0·1-n. unterchlorige Säure.
2. – – – 0·019-n. Natriumhypobromit. | 4. —··— 0·1-n. Natriumhypochlorit.

4. Chlordioxyd, chlorige Säure und Chlorite.

Gasförmiges Chlordioxyd wurde nach der von Schacherl[1]) modifizierten Calvert-Davieschen[2]) Methode durch Erwärmen eines Gemenges von Kaliumchlorat und Oxalsäure mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, durch Kondensation bei 0° von dem gleichzeitig entstehen-

[1]) Lieb. Ann. **206**, 75 (1881).
[2]) Lieb. Ann. **110**, 341 (1859).

den Kohlendioxyd getrennt und durch Destillation gereinigt. Da Chlordioxyd in Berührung mit organischen Stoffen, wie Kork und Kautschuk, heftig explodiert, mussten Apparate mit Glasschliffen benutzt werden. Deshalb konnten die z. B. bei der Untersuchung des Schwefeldioxyds benutzten Apparate[1]) keine Anwendung finden, und es wurde ein Absorptionsgefäss konstruiert, bei dem Gummidichtungen vermieden waren; diese Apparatur ist auch für die optische Untersuchung anderer Gase geeignet, deren Verflüssigungstemperatur nicht allzu tief liegt (Fig. 1).

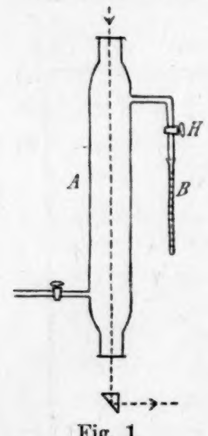


Fig. 1.
Apparat zur Spektralaufnahme von Chlordioxydgas bei veränderlichen Drucken.

Das zylindrische Gefäss A ist an den Enden mit Quarzplatten verschlossen. Seitlich sind zwei durch Glashähne verschliessbare Ansätze angebracht, von denen der eine durch einen Glasschliff mit dem in 0·1 mm geteilten, durch Auswägen geeichten Kapillarrohr B verbunden werden kann. Nachdem das Gefäss A stark evakuiert worden ist, wird das mit verflüssigtem Gase gefüllte Rohr B angesetzt, und durch Öffnen des Hahnes H die Verdampfung einer berechneten Menge Chlordioxyd bewirkt. Aus dem bekannten Volumen von A ergibt sich dann die Konzentration des Gases bei der Aufnahme. Durch stufenweise Erhöhung der Konzentration werden die Serien der Spektren erhalten, nach denen die Konstruktion der Absorptionskurven erfolgt. Der Apparat wurde in die vom Verf.[2]) angegebene senkrechte Anordnung für das Belichtungsrohr eingebaut.

Lösungen von Chlordioxyd in Petroläther und Wasser konnten in dem gewöhnlichen Balyrohr untersucht werden. Trotz aller Vorsichtsmassregeln waren die Kurven für das Gas und die Petrolätherlösung nicht gut reproduzierbar, da während der Belichtung eine allmähliche Zersetzung eintrat. Der Gehalt der Lösungen wurde nach Garzarolli-Thurnlackh[3]) durch Versetzen mit Eisenvitriollösung und Zurücktitrieren des überschüssigen Eisenoxydulsalzes ermittelt.

Bei der Lösung von Chlordioxyd in Wasser wäre die Reaktion denkbar:

$$2\,ClO_2 + H_2O \rightleftarrows HClO_2 + HClO_3.$$

Da Chlorsäure völlig durchlässig ist, so bestand die Möglichkeit, durch

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie im Druck (1918).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **97**, 294 (1916).
[3]) Lieb. Ann. **209**, 205 (1881).

den Vergleich des Spektrums einer wässerigen Lösung von Chlordioxyd mit gasförmigem oder in indifferenten Medien gelöstem Chlordioxyd einen Schluss auf das Spektrum der chlorigen Säure zu ziehen.

Gasförmiges Chlordioxyd zeigt ein breites, aus einer grossen Zahl von schmalen Banden zusammengesetztes Absorptionsgebiet, das sich auch ins sichtbare Spektrum erstreckt. Durch Auflösung des Gases in Petroläther wird das optische Bild unwesentlich geändert; zwar sind die Banden teilweise etwas verbreitert und fliessen dadurch mehrfach zusammen, aber der gesamte Absorptionsbereich hat seine Lage annähernd beibehalten.

Auch die wässerige Lösung gibt ein ähnliches Spektrum, doch sind jetzt die feinen Banden ganz verschwunden, und es ist nur noch ein einziges breites Band zu beobachten, dessen feinere Struktur nicht mehr erkennbar ist. Das Maximum der Absorption liegt etwa bei den Schwingungszahlen 2900, das Minimum bei 3800. Die Ähnlichkeit dieser drei Spektren führt zu dem Schlusse, dass die Konstitution des Chlordioxyds durch den Lösungsvorgang nicht eingreifend verändert worden ist, und dass die Solvatation [heterogene Assoziation[1])] zwar zu einer Dämpfung des äusserst subtilen Schwingungsmechanismus geführt hat, ohne aber den Absorptionstypus selbst zu ändern.

Aus dem Spektrum der wässerigen Lösung folgt ferner, dass eine Bildung von chloriger Säure und Chlorsäure in nennenswertem Betrage nicht stattgefunden haben kann. Mit diesem optischen Befunde steht die geringe elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösung in guter Übereinstimmung. Auch Versuche von Bray[2]), welcher Chlordioxyd zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff verteilte und Gefrierpunktsmessungen ausführte, sprachen gegen eine erhebliche Hydrolyse des Chlordioxyds.

Neutralisiert man die wässerige Lösung mit Natronlauge, so verschwindet das Band. Die Chlorite sind ganz durchlässig. Ihnen dürfte die den Chloraten analoge Formel:

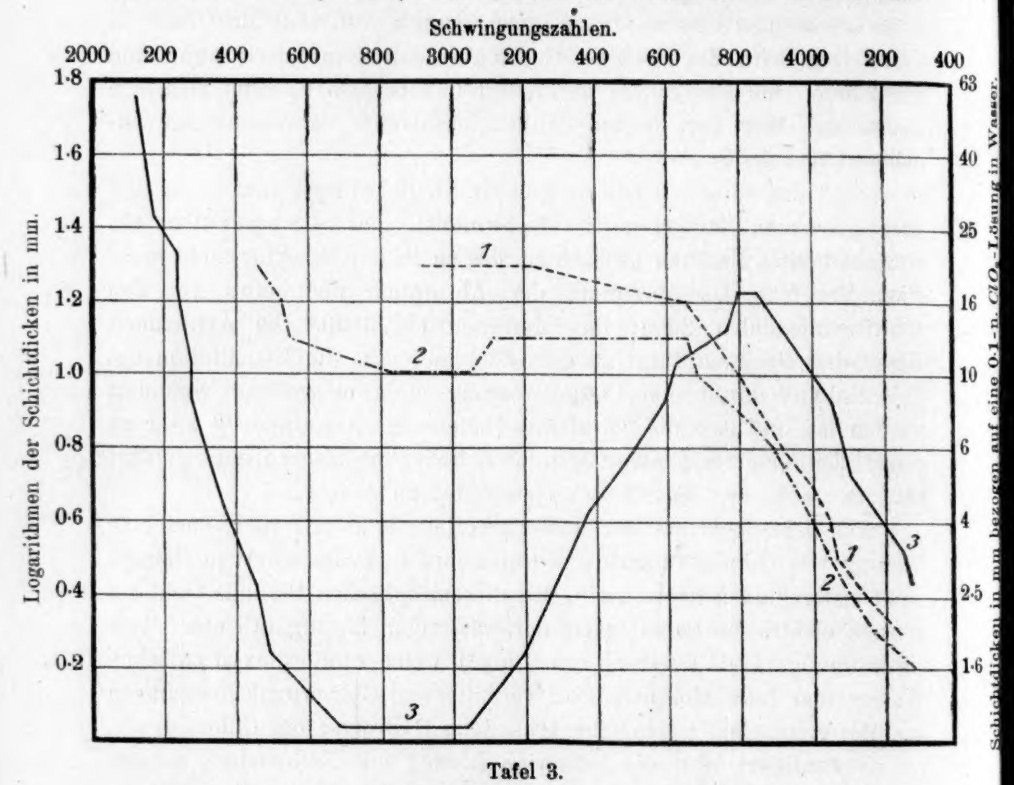
$$Cl{\overset{O}{\underset{O}{}}}{>}Me \quad \text{oder} \quad [OClO]Me$$

zukommen.

Es wurde ferner versucht, durch Ansäuern einer Natriumchloritlösung die chlorige Säure in instabilem Zustand zu gewinnen und so ihr Spektrum aufzunehmen[3]). Eine verdünnte Natriumchloritlösung, die also optisch ganz durchlässig war, wurde mit einem Überschuss von Schwefel-

[1]) A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1413 (1917).
[2]) Loc. cit.
[3]) Versuche von cand. chem. M. Hardtmann.

säure angesäuert. Die erste Aufnahme erfolgte sofort und ergab ein verhältnismässig schwaches ultraviolettes Spektrum (Taf. 3), allmählich verstärkte sich die Absorption durch Bildung von Chlor und besonders von Chlordioxyd, und es entwickelte sich immer mehr das charakteristische Chlordioxydband, bis schliesslich ein Endzustand erreicht wurde.



Tafel 3.

Natriumchloritlösung mit überschüssiger Schwefelsäure angesäuert.

1. — — — Bei 0° angesäuert und photographiert, nachdem 1 Stunde lang Luft durch die Lösung geleitet war.
2. — · — · Bei 20° angesäuert und sofort photographiert.
3. ——— Lösung 2 nach 24 Stunden: Die Kurve ist identisch mit 0·055-n. ClO_2 in Wasser.

Da die angesäuerte Lösung auch chlorathaltig war, kommt in erster Linie die Reaktion:

$$HClO_2 + HClO_3 \rightarrow 2\,ClO_2 + H_2O$$

in Betracht. Ausserdem scheint noch eine Zersetzung der chlorigen Säure unter Chlorabspaltung stattzufinden.

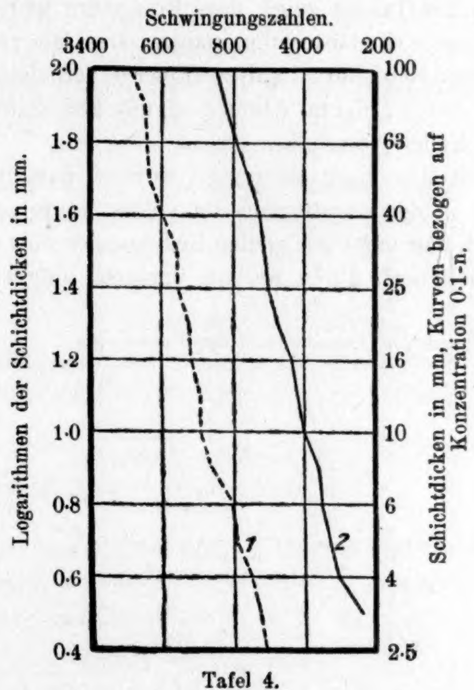
Die optische Durchlässigkeit war um so grösser, je schneller die

Aufnahmen nach dem Ansäuern vorgenommen wurden, und es ist möglich, dass die chlorige Säure ebenso wie die Chlorite durchlässig ist.

Im Gegensatz zu den auch im Ultraviolett nicht absorbierenden Alkalichloriten bilden Silber- und Bleichlorit kleine gelbe, in Wasser schwer lösliche Kristalle. Diesen Salzen kommt also ein ausgeprägtes Spektrum zu, das sich bis ins Blau erstreckt, woraus folgt, dass auch ihre Konstitution von der der Alkalichlorite abweichen muss. Vielleicht kommen hier ähnliche Verhältnisse wie beim Silbernitrat[1]) und Silbernitrit in Frage und es ist eine stärkere Affinitätsbetätigung zwischen Metall und Chlor anzunehmen.

5. Bromsäure, Jodsäure und ihre Salze.

Da die Chlorsäure und ihre Salze wegen ihrer grossen Durchlässigkeit keine optische Untersuchung ihrer Konstitution zulassen, mussten sich die Messungen auf die Bromsäure und Jodsäure sowie deren Alkali-



Tafel 4.

Bromsäure, Jodsäure und ihre Salze.

1. – – – 0·1–0·01-n. HJO_3 und $NaJO_3$.
2. ——— 0·1–0·01-n. $HBrO_3$ und $NaBrO_3$.

[1]) Konr. Schaefer, Zeitschr. f. wiss. Phot. 17, 200 (1918).

salze beschränken; durch den bathochromen Einfluss des Broms und besonders des Jods wird die Absorption in den messbaren Spektralbereich verschoben, und es ist wohl zulässig, die hier gewonnenen Resultate auch auf die Chlorsäure zu übertragen.

Im Gegensatz zu der unterchlorigen Säure, deren Hydroxylform selbst in verdünnter wässeriger Lösung fast völlig erhalten blieb, war bei der Chlorsäure wegen der Wirkung der drei Sauerstoffatome zu erwarten, dass hier eine starke Tendenz zu einer ionogenen Bindung von Wasserstoff bzw. Metall besteht, und dass infolgedessen Säure und Salz identische Konstitution und demgemäss dasselbe Spektrum haben müssen.

Die wässerige Bromsäurelösung wurde durch Umsetzung von Baryumbromat mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Filtration erhalten. Natriumbromat, Jodsäure und Natriumjodat waren Kahlbaumsche Präparate, die durch Umkristallisieren gereinigt wurden.

Die Kurve auf Tafel 4 zeigt, dass Bromsäure und Natriumbromat gleiche, fast lineare Endabsorption haben. Das Beersche Gesetz ist zwischen 0·1- und 0·01-norm. gültig. Ebenso verhalten sich die Jodsäure und die Jodate, deren Absorption um 250 Schwingungszahlen nach längeren Wellen verschoben ist.

Durch diese Messungen ist gezeigt worden, dass Brom- und Jodsäure bevorzugt in der Konstitution der echten Säure auftreten. Ob es möglich ist, auch hier unter geeigneten Bedingungen eine ψ-Form optisch nachzuweisen, soll noch durch weitere Versuche aufgeklärt werden.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Chemische Zersetzung und elektrolytische Bildung von Natriumhydrosulfit.

Von

K. Jellinek und E. Jellinek.

(Mit 21 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 10. 18.)

Einleitung.

Die Chemie des Natriumhydrosulfits war in mehreren Arbeiten von K. Jellinek eingehend untersucht worden[1]), doch waren die chemische Zersetzung des Hydrosulfits und die genauen Umstände bei der elektrolytischen Bildung nur skizzenhaft behandelt worden. Die vorliegende Arbeit macht es sich zur Aufgabe, diese Erscheinungsgebiete aufzuklären und einen weiteren Beitrag zur Kenntnis dieses für die Färberei und den Zeugdruck so wichtigen, aber infolge Zersetzlichkeit und rapider Oxydation schwer zu behandelnden Stoffes zu bilden.

I. Chemische Zersetzung.

Im folgenden soll nun zuerst die chemische Zersetzung des Hydrosulfits behandelt werden, die sich, wie zu vermuten war, nach der Gleichung:

$$2 Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3$$

$$Na_2S_2O_5 + H_2O = 2 NaHSO_3$$

vollzieht.

Der Zerfall von Hydrosulfit in Bisulfit und Thiosulfat ist bisher, sowohl was Brutto-Reaktionsgleichung als Reaktionsmechanismus anlangt, noch nicht festgestellt worden. Vorversuche von J. Meyer[2]), die in

[1]) K. Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chemie **70**, 93—134 (1911); Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 257—354 (1911); Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 245—261 (1911); s. auch ebenda **17**, 157—176, sowie die das Hydrosulfit ausführlich behandelnde Monographie in Ahrens, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge **17**, Heft 1—5, **18**, Heft 1—6.

[2]) Habilitationsschrift Breslau 1903, S. 37; Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 43 bis 61 (1903).

neutraler Lösung den Verlauf der Zersetzung durch Bestimmung des Hydrosulfitgehaltes annähernd verfolgten, liessen die Frage ebenso offen, wie einige orientierende Versuche K. Jellineks.

Die Versuche wurden zuerst in neutraler Lösung vorgenommen, wobei neben Hydrosulfit immer die auftretende Menge Bisulfit und Thiosulfat bestimmt wurde. Daran schlossen sich Versuche in Bisulfitlösungen, wo nur die Menge des zersetzten Hydrosulfits bestimmt wurde, aber in Erweiterung der Versuche von K. Jellinek bei verschiedenen Bisulfitkonzentrationen und verschiedenen Temperaturen.

Zersetzungsversuche von Hydrosulfit in neutraler Lösung.

1. Apparatur. Ein zylindrisches Gefäss von ca. 250 ccm Inhalt war mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen, der mit den aus der Fig. 1 ersichtlichen fünf Bohrungen versehen war. Öffnung 1 enthielt ein ca. 1 cm breites Einfüllrohr, durch Gummistopfen verschliessbar, 2 war das Einleitungsrohr für CO_2, 3 die Glasführung des Rührers, die durch Tiefersenken des letzteren durch den an seiner Achse befindlichen Gummistopfen zwecks Evakuieren geschlossen werden konnte. Durch Bohrung 4 des Stopfens ging das Thermometer, 5 war ein Rohr zur Probenahme der Lösung. Es stand in Verbindung mit einer Bürette, die 5 ccm fassend oben zwei Ansätze für CO_2 und die Wasserstrahlpumpe trug. Durch geeignetes Handhaben der Quetschhähne konnte man unter Luftabschluss Flüssigkeit in die Bürette saugen und dieselbe dann in der in der Zeichnung angedeuteten Weise in das Titrationsgefäss laufen lassen. Das ganze Gefäss war mit einem durchsichtigen Wasserbade umgeben, so dass jede sichtbare Veränderung der Lösung sofort wahrgenommen werden konnte.

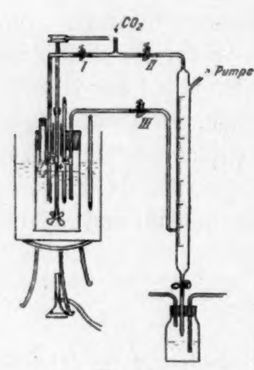


Fig. 1.

2. Arbeitsweise. Zuerst wurde die ganze Apparatur luftleer gepumpt, dann mit luftfreier CO_2 gefüllt[1]) und hierauf wieder evakuiert. Dann wurde ein genau bekanntes Volumen ausgekochten Wassers, das unter Stickstoff erkalten gelassen wurde, in das Gefäss gesaugt, und das Vakuum durch Einströmenlassen von CO_2 aufgehoben. Durch das Einfüllrohr wurde nun die gewünschte Menge Hydrosulfit eingetragen und unter Rühren ein langsamer CO_2-Strom durch die Flüssigkeit

[1]) v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 548—557 (1906).

gedrückt. Die Kohlensäure konnte an der Führung des Rührers entweichen. Die beim Abfliessen aus der Bürette in den Verbindungsröhren zurückbleibende Flüssigkeit wurde sofort wieder in das Zersetzungsgefäss zurückgedrückt. Für die Versuche wurde selbst hergestelltes ca. 98 %iges Hydrosulfit verwandt.

3. Analytisches. Bei den nachfolgenden Untersuchungen handelt es sich darum, Bisulfit, Hydrosulfit und Thiosulfat nebeneinander zu bestimmen. Hydrosulfit wurde in einer eigenen Probe mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung titriert. In einer zweiten Probe wurde das Bisulfit unter Zusatz von Phenolphtalein mit Natronlauge in Stickstoffatmosphäre als Na_2SO_3 titrimetrisch bestimmt. Das Thiosulfat wurde entweder direkt oder indirekt bestimmt. Im letzteren Falle wurde die mit Natronlauge titrierte Lösung, die also neben Sulfit noch Hydrosulfit und Thiosulfat enthielt, mit einem Überschuss von Jodlösung versetzt und mit einer bekannten Menge Thiosulfat zurücktitriert.

$$Na_2S_2O_4 + 6J + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 6HJ,$$
$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ,$$
$$Na_2SO_3 + 2J + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ.$$

Da die Jodmenge, welche das Hydrosulfit bzw. Sulfit verbraucht, bekannt ist, kann durch Differenz aus der Gesamtjodmenge die für das Thiosulfat erforderliche ermittelt werden.

Bei der direkten Bestimmung wurde eine Probe, die Hydrosulfit, Bisulfit und Thiosulfat enthielt, mit überschüssigem Jod oxydiert, der Jodüberschuss durch Wegkochen unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 oder durch tropfenweisen Zusatz von Bisulfit entfernt[1]) und dann das entstandene Tetrathionat nach Feld[2]) mit Aluminium und Salzsäure reduziert und der gebildete Schwefelwasserstoff in einer Vorlage durch eine bekannte überschüssige Jodmenge aufgefangen und oxydiert, bzw. der Jodüberschuss mit Thiosulfat zurücktitriert.

4. Versuchsresultate. Nach verschiedenen Vorversuchen wurden nun in den beiden folgenden Versuchen die Zersetzung des Hydrosulfits in Bisulfit und Thiosulfat nach der Gleichung:

$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3$$

nachgewiesen.

Versuch 6. 10 g Hydrosulfit, ca. 98 %ig, wurden in 200 ccm Wasser gelöst, welches auf 60° erwärmt worden war. Durch die gut gerührte Flüssigkeit wurde luftfreier Stickstoff geleitet. Das Versuchsergebnis ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

---

[1]) Vorteil gegen Thiosulfatzusatz.

[2]) Chem. Ind. 21, 372 (1898).

Tabelle 1 (Versuch 6).

Zeit in Minuten	Temp.	$Na_2S_2O_4$ in 100 ccm gefunden in g	$NaHSO_3$ in 100 ccm gefunden in g	$Na_2S_2O_3$ in 100 ccm direkt gefunden in g	Gesamt Jod gefunden in ccm 1/10-n. Lösung	Jod für $Na_2S_2O_4$ berechnet in ccm 1/10-n. Lösung	Jod für $NaHSO_3$ berechnet in ccm 1/10-n. Lösung	Jod für $Na_2S_2O_3$ berechnet in ccm 1/10-n. Lösung	Gesamt Jod berechnet in ccm 1/10-n. Lösung	Schwefel in g für $Na_2S_2O_4$ berechnet	Schwefel für $NaHSO_3$ in g berechnet	Schwefel für $Na_2S_2O_3$ in g berechnet	Schwefel für $NaHSO_4$ in g berechnet	Ges. Schwefel in g berechnet	Ges. Schwefel in g gefunden
0	60°	5·0													
23	61	1·54	2·16												
45	61	0·73	2·42												
80	60	0·49	2·52												
140	59	0·36	2·80												
440	60	0·087	2·98	2·17	772	30	573	137	740	0·032	0·92	0·88	0·05	1·88	1·93

In den ersten beiden Kolumnen sind die Zeiten in Minuten, bzw. die dazugehörigen Temperaturen verzeichnet. Die nächste Kolumne enthält die Anzahl Gramme Hydrosulfit in 100 ccm Lösung, direkt durch Titration gefunden. Spalte 4 gibt die Anzahl Bisulfit in 100 ccm an, ebenfalls durch Titration mit $NaOH$ bestimmt. Die nächste Spalte enthält die bis zum Ende des Versuches gebildete, im Feldschen Apparat gefundene Menge Thiosulfat in 100 ccm Lösung. Die zur Oxydation des Hydrosulfits, Bisulfits und Thiosulfats verbrauchte Jodmenge ist in der folgenden Spalte verzeichnet. Kolumne 7, 8 und 9 enthalten die für $Na_2S_2O_4$, $NaHSO_3$ und $Na_2S_2O_3$ berechneten Jodmengen. Ihre Summe ist in Kolumne 10 verzeichnet und bildet eine Kontrolle für die gefundene Gesamtjodmenge. Spalte 10, 11, 12 und 13 enthalten die berechneten Mengen S für $Na_2S_2O_4$, $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$ und $NaHSO_4$. Ihre Summe ist in der Kolumne 14 enthalten. Kolumne 15 enthält die Menge Gesamtschwefel, wie sie in einer Probe der Lösung direkt bestimmt wurde.

Die verzeichneten durch Titration mit $NaOH$, erhaltenen Bisulfatzahlen sind um die vorhandenen kleinen Mengen Bisulfat korrigiert. Der Bisulfatgehalt wurde zu 0·208 g in 100 ccm direkt bestimmt, was einem scheinbar um 0·18 g höheren Bisulfitgehalt entspricht, der in Abrechnung gebracht worden ist. Es wurde derart verfahren, dass eine Probe der Substanz unter CO_2 mit HCl versetzt und gekocht wurde. Dabei zersetzt sich das Hydrosulfit in Thiosulfat und Sulfit, das Thiosulfat selbst wieder in Schwefel und Sulfit. Die gesamte schweflige Säure entweicht aus der Lösung. Man filtriert vom Schwefel ab und fällt das in der Lösung bleibende Sulfat als $BaSO_4$.

In Tabelle 2 sind nun die durch das zersetzte Hydrosulfit entstandenen Bisulfit- und Thiosulfatmengen nach der Gleichung:

$$2\,Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3$$

Tabelle 2 (Versuch 6).

Zeit in Minuten	$Na_2S_2O_4$ zersetzt in 100 ccm in g	$NaHSO_3$ gebildet in 100 ccm in g gef.	$NaHSO_3$ gebildet in 100 ccm in g ber.	$Na_2S_2O_3$ in 100 ccm gebildet in g	
				gef.	ber.
23	3·46	2·16	2·06		
45	4·27	2·42	2·56		
80	4·51	2·52	2·69		
140	4·64	2·80	2·78		
440	4·91	2·98	2·93	2·17	2·24

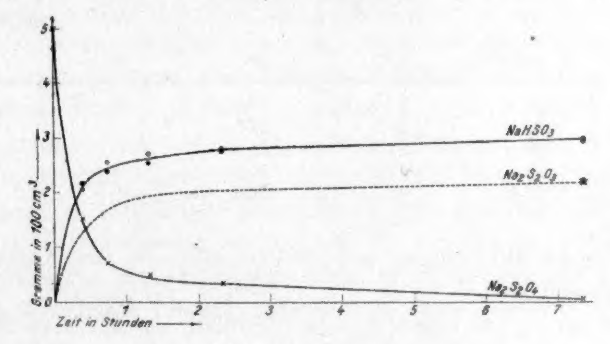


Fig. 2.

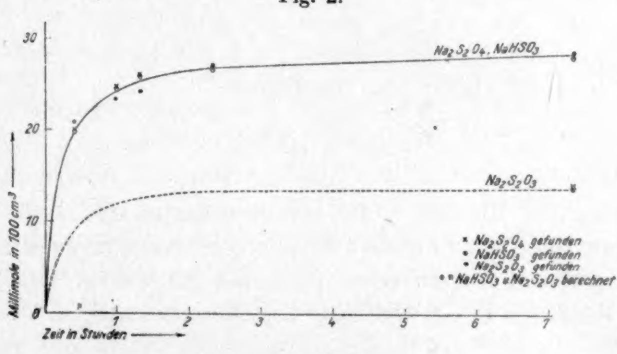


Fig. 3.

berechnet und mit den gefundenen verglichen. Man sieht eine gute Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Bisulfit- und Thiosulfatmengen, die also den Zerfall des Hydrosulfits in $Na_2S_2O_5$, bzw. $NaHSO_3$ und $Na_2S_2O_3$ beweisen. Graphisch sind die Verhältnisse in Fig. 2 und 3 dargestellt. Als Abszissen sind in Fig. 2 die Zeiten in Stunden, als Ordinaten das zur Zeit t vorhandene $Na_2S_2O_4$, bzw. $NaHSO_3$, bzw. $Na_2S_2O_3$ (Gramme in 100 ccm) aufgetragen. In Fig. 3 sind als Abszissen wieder die Stunden t, als Ordinaten die bis zur Zeit t zersetzten Millimole

Hydrosulfit, bzw. die zur Zeit t vorhandenen Millimole $NaHSO_3$ und $Na_2S_2O_3$ verzeichnet, wie sie in Tabelle 3 berechnet sind. Wie es nach der Reaktionsgleichung sein muss, fallen die Kurven für zersetzte Millimole Hydrosulfit und entstandene Millimole Bisulfit zusammen, bzw. die entstandenen Thiosulfatmillimole sind halb so gross als die zerfallenen Hydrosulfitmillimole.

Tabelle 3 (Versuch 6).

Zeit in Minuten	Zersetzte Millimole $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm	Vorhandene Millimole $NaHSO_3$ in 100 ccm		Vorhandene Millimole $Na_2S_2O_3$ in 100 ccm	
		gef.	ber.	gef.	ber.
23	19·9	20·8	19·8		
45	24·5	23·2	24·5		
80	25·9	24·2	25·9		
140	26·7	27·0	26·7		
440	28·3	28·7	28·3	13·8	14·1

Das gleiche Bild zeigen andere Versuche, die der Kürze halber hier fortgelassen sind.

Bisher wurde nur beachtet, dass die Bilanz der Hydrosulfit-, Thiosulfat- und Bisulfitmengen die von der genannten Reaktionsgleichung geforderte ist. Der ziemlich genau verfolgte Verlauf der Zersetzung gestattet nun auch die Entscheidung, dass der Reaktionsmechanismus ein bimolekularer ist. Die Formel:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a},$$

wo t die Zeit in Minuten, x die jeweils zersetzte Hydrosulfitmenge in Gramm pro 100 ccm und a die anfängliche Hydrosulfitmenge in 100 ccm bedeutet, gibt den Kurvenverlauf genügend gut wieder. Tabelle 4 enthält die Konstante des mitgeteilten Zersetzungsversuches.

Tabelle 4.

t	$a-x$	x	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
0	5	0	—
23	1·5	3·5	0·0200
80	0·5	4·5	0·0225
440	0·09	4·91	0·0256

Es wurde nun die Zersetzung von Hydrosulfit in Bisulfitlösung bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen studiert.

Zersetzungsversuche mit Bisulfit.

Die Zersetzungsversuche wurden in demselben Gefäss und derselben Versuchsanordnung durchgeführt, wie die Zersetzungsversuche in neutraler Lösung. Es wurde zuerst die Zersetzung von Hydrosulfit bei Zimmertemperatur in verschiedenen Bisulfitkonzentrationen gemessen.

Analytisches.

Die Titration des Hydrosulfits mit Kupfersulfat wurde etwas geändert, da konzentrierte Bisulfitlösung einen deutlichen Einfluss auf die Reaktion zeigte und überdies einen schlechten Farbenumschlag bedingte.

Lässt man zu einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung genau neutralisiertes Bisulfit fliessen, so wird ein nicht unerheblicher Teil der Kupfersulfatlösung verbraucht. Folgende Zahlen liefern den Beweis. 10 ccm Kupfersulfat verbrauchen 11·4 ccm einer Hydrosulfitlösung. Bei Zusatz von 3 ccm einer ca. 30 %igen Bisulfitlösung wurden nur 10·4 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbraucht. Es wurde daher von nun an so verfahren, dass die hydrosulfithaltige Bisulfitlösung zuerst in überschüssiges Ammoniak fliessen gelassen und dann erst mit Kupfersulfat versetzt wurde.

Da durch das Eintragen des Hydrosulfits eine Volumvermehrung der Bisulfitflüssigkeit eintritt, so würde der ursprüngliche Bisulfitgehalt in 100 ccm nicht mehr richtig sein. Die Verringerung desselben, die durch die Volumvermehrung des eingetragenen Hydrosulfits bedingt sein könnte, wurde durch den Bisulfitgehalt des Hydrosulfits zum Teil wieder ausgeglichen, so dass tatsächlich nur eine Erniedrigung von ca. 1 % eintrat. Die Analyse des 92 %igen Präparates ergab einen Bisulfitgehalt von 3·0 %, bzw. einen Bisulfatgehalt von 2·6 %. Als Beispiel sei Versuch 20 angeführt.

Die von Zeit zu Zeit ermittelten Hydrosulfitkonzentrationen sind in der folgenden Tabelle 5 enthalten. Für den Versuch ist auch eine Kurve (Fig. 4) gezeichnet, die den Verlauf der Zersetzung in graphischer Weise veranschaulicht.

Tabelle 5 (Versuch 20).

$NaHSO_3$ 30 %. Temp. 32°.

Zeit in Minuten	$a - x$ g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm	x	k
0	8·9	—	—
5	7·8	—	—
10	7·5	1·5	0·00225

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Zeit in Minuten	$a - x$ g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm	x	k
20	6·75	—	—
25	6·2	2·7	0·00196
40	5·3	3·6	0·00192
55	4·5	4·4	0·00204
70	3·7	5·2	0·00226
105	2·5	6·4	0·00270
135	2·0	6·9	0·00288
165	1·7	7·2	0·00288
			k_{Mittel} = **0·00250**

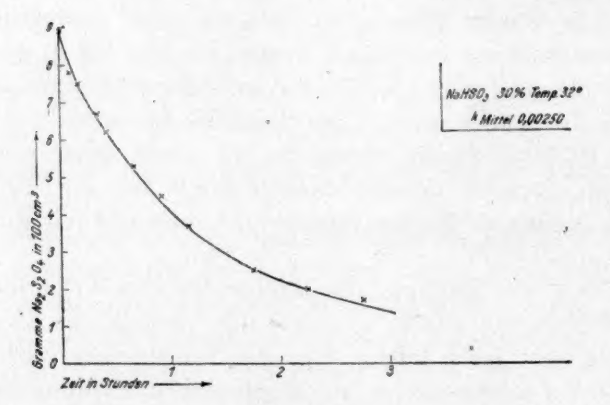


Fig. 4.

Gleichzeitig sind die zum Versuch gehörigen bimolekularen Konstanten in der Tabelle berechnet und der Mittelwert für die betreffende Temperatur verzeichnet.

Tabelle 6.

Nr. des Versuches	Temp.	$NaHSO_3$ in %	k_{Mittel}
28	— 1°	15	0·00013
19	17	15	0·00030
12	17	33	0·00100
14	19	33	0·00110
16	18	17	0·00035
11	18	27	0·00035
10	22	27	0·00075
21	30	15	0·00070
25	32	15	0·00055
20	32	30	0·00250

Eine Übersicht über die angestellten Versuche mit den zugehörigen Konstanten gibt die vorstehende Tabelle 6[1]).

Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Zersetzungskonstante.

Um nun die Abhängigkeit der Zersetzungskonstante von der Temperatur festzustellen, wurden in Fig. 5 die Temperaturen als Abszissen und die zugehörigen Konstanten (Mittelwerte $k.10^5$) als Ordinaten bei konstanten Bisulfitkonzentrationen aufgetragen, und zwar für 15 Gew.-%

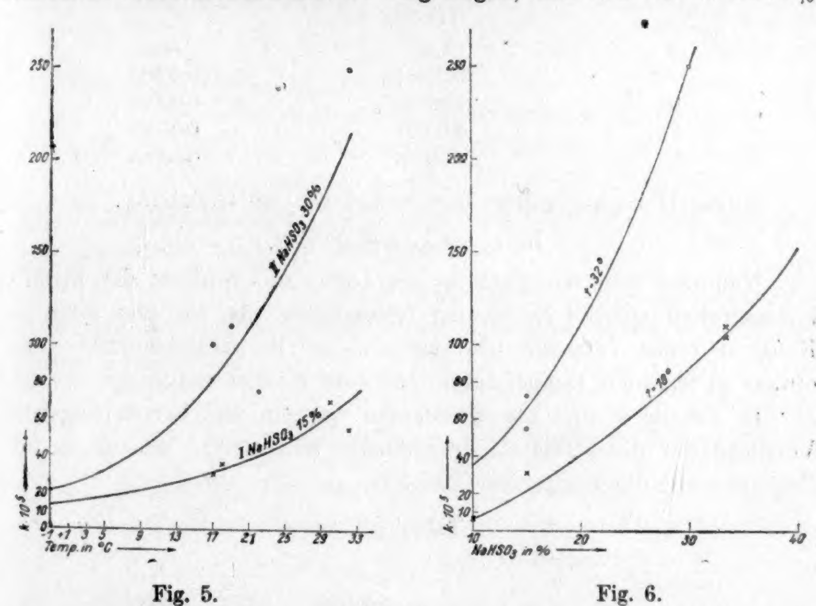


Fig. 5. Fig. 6.

(Kurve I) und für 30 % (Kurve II). Der Verlauf von II ist ungenauer durch die Versuche festgelegt, als der von Kurve I. Zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten wurde daher die erste Kurve zugrunde gelegt und die in Tabelle 7 verzeichneten Werte der Kurve entnommen.

Tabelle 7.

t	k	log . (k . 10^5)
0°	0.00014	1.15
10	0.00023	1.36
20	0.00037	1.57
30	0.00063	1.80

[1]) Ein mit ca. 50 g Bleischnitzel als Bodenkörper angestellter Versuch bei 18° und 30% $NaHSO_3$ zeigte keinen nennenswerten Unterschied in der Zersetzung gegenüber dem entsprechenden Versuch ohne Blei.

Die Kurve lässt sich annähernd durch die Gleichung[1]):

$$\log k' = A + Bt$$

darstellen. Die Formel nimmt bei Einsetzung der Zahlenwerte für A und B die Form:

$$\log k' = 1{\cdot}15 + 0{\cdot}02\,t$$

an. Berechnet man nun umgekehrt aus der Formel die Werte von k für die verschiedenen Temperaturen, so erhält man die Zahlen wie sie in Tabelle 8 angegeben sind.

Tabelle 8.

t	$k_{gef.}$	$k_{ber.}$
0°	0·00014	0·00014
10	0·00023	0·00022
20	0·00037	0·00035
30	0·00063	0·00056

Kurve II ist angenähert bestimmt durch die Gleichung:

$$\log k' = 1{\cdot}32 + 0{\cdot}035\,t.$$

Nunmehr sind wir auch in der Lage, den Einfluss der Bisulfitkonzentration auf die Zersetzung festzustellen, da wir nun auch die Konstanten der Versuche bei verschiedener Bisulfitkonzentration und etwas variierenden Temperaturen auf eine einzige reduzieren können.

In Tabelle 9 sind die Konstanten der um 18° herum liegenden Versuche auf diese Temperatur reduziert und ebenso die bei ca. 30° liegenden auf die Temperatur von 32°.

Tabelle 9.

Nr. des Versuches	$NaHSO_3$ in %	k_t	k_{18}
8	10	0·00008	0·00007
19	15	0·00030	0·00031
10	27	0·00075	0·00062
14	33	0·00110	0·00105
12	33	0·00100	0·00109
		k_t	k_{32}
25	15	0·00055	0·00055
21	15	0·00070	0·00072
20	30	0·00250	0·00250

Fig. 6 veranschaulicht die Verhältnisse graphisch[2]). Man sieht mit Bestimmtheit aus dem Verlauf der Kurve für $t = 18°$, dass die Zer-

[1]) $k' = 10^5 k$.

[2]) Als Abszissen sind die Gewichtsprozente $NaHSO_3$, als Ordinaten die Werte von $k \,.\, 10^5$ aufgetragen.

setzungskonstante quadratisch mit der Bisulfitkonzentration anwächst.

$$k = C.(NaHSO_3)^2.$$

Dasselbe gilt für $t = 32^\circ$, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend lässt sich über das Ergebnis der Zersetzungsversuche folgendes aussagen.

1. Es wird der Zerfall des Hydrosulfits in Thiosulfat und Bisulfit nach der Reaktionsgleichung:

$$2\,Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3$$

quantitativ innerhalb 3 % erwiesen.

2. Der bimolekulare Reaktionsmechanismus wird sowohl in wässeriger, wie bisulfitsaurer Lösung konstatiert und die Konstanten berechnet.

3. Die Abhängigkeit der Konstanten von der Temperatur und von der Bisulfitkonzentration wird festgestellt. Die Konstante wächst mit der Temperatur nach der Gleichung:

$$\log k = A + Bt$$

und geht bei konstanter Temperatur dem Quadrat der Bisulfitkonzentration proportional.

II. Elektrolytische Bildung von Natriumhydrosulfit.

Allgemeine Gesichtspunkte zur Hydrosulfitelektrolyse.

Die kathodische Reduktion der HSO_3-Ions nach der Gleichung:

$$2\,H\overline{SO_3} + H_2 \rightarrow \overline{S_2}\overline{O_4} + 2\,H_2O$$

war schon von Schönbein in qualitativer Weise beobachtet worden und später von A. R. Frank[1]), von Elbs und Becker[2]) und K. Jellinek[3]) eingehenden Studien unterzogen worden. Elbs und Becker konnten ebenso wie Frank über 2·5 %ige Hydrosulfitlösungen nicht hinausgelangen. Elbs und Becker suchten dies dadurch zu erklären, dass sie eine Weiterreduktion des Hydrosulfits durch den Strom nach der Gleichung:

$$\overline{S_2}\overline{O_4} + H_2 = \overline{S_2}\overline{O_3} + H_2O$$

annahmen. K. Jellinek hatte in einigen orientierenden Vorversuchen wahrscheinlich gemacht, dass man auch zu höheren Hydrosulfitkonzentrationen auf elektrolytischem Wege würde kommen können. Je höher

[1]) Diss. Berlin 1899.

[2]) Z. f. Elektrochem. **10**, 361—364 (1904).

[3]) Z. f. Elektrochem. **17**, 157—176 (1911) und ebenda **17**, 245—261 (1911).

die erzielte Konzentration der Hydrosulfitlösung ist, um so ökonomischer lässt sie sich durch Aussalzen auf festes Hydrosulfit verarbeiten.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik hatte dann in den Patenten Kl. 12 i, Gruppe 22, Nr. 276058, 276059, 278588 (ausgegeben 1914) kurz mitgeteilt, dass es ihr gelungen ist, in verschieden konzentrierten Bisulfitlösungen Hydrosulfit auf elektrolytischem Wege bis zur Sättigung anzureichern. Betreffs Elektroden, Stromstärken, an der Elektrolyse beteiligten Vorgängen usf. wurden keine, betreffs Apparatur- und Arbeitsweise nur wenige Mitteilungen gemacht.

Es sollten nun in vorliegender Untersuchung alle die Umstände aufgeklärt werden, welche bei der Hydrosulfitelektrolyse wirksam sind.

Apparatur und Arbeitsweise.

Bei der Konstruktion der Apparatur war zu bedenken, dass Hydrosulfit sorgfältig vor Luftzutritt zu schützen ist, sowie, dass es in Lösung schon auf rein chemischem Wege besonders bei zunehmender Temperatur und zunehmendem Säuregrad zerfällt. Es war also besonderes Gewicht auf eine möglichst rasche Abfuhr der Jouleschen Stromwärme, also intensive Kühlung zu legen. Durch Herabsetzung des Säuregrades die rein chemische Zersetzung des Hydrosulfits möglichst zu unterdrücken, erschien von vornherein nicht angängig, da das Bisulfit als Depolarisator für den elektrolytisch entwickelten Wasserstoff zwecks guter Strom- und Energieausbeute unbedingt in hoher Konzentration anwesend sein musste. Bei kleinen Bisulfitkonzentrationen entweicht der grösste Teil des Wasserstoffs ohne reduzierend zu wirken. Doch muss bei konzentrierten Bisulfitlösungen so gearbeitet werden, dass die rein chemische Zersetzungsgeschwindigkeit nur einen geringen Bruchteil der elektrolytischen Bildungsgeschwindigkeit des Hydrosulfits beträgt. Bei den zur Erzielung einer hohen elektrolytischen Bildungsgeschwindigkeit nötigen starken Strömen war eine energische Kühlung nur in der Weise zu erwarten, dass jede Flüssigkeitspartie nach kurzem Stromdurchgang der Wärmewirkung entzogen und auf tiefe Temperatur gebracht wird. Es war mit anderen Worten auf eine Zirkulation der Flüssigkeit hinzuarbeiten. Es sollte nur ein Bruchteil der gesamten Kathodenflüssigkeit in der Zelle elektrolysiert werden, während der Hauptteil in einem Vorratsgefäss so energisch wie möglich gekühlt wurde. Selbstverständlich war auch die Zelle selbst nach Möglichkeit auf tiefster Temperatur zu halten. Durch dieses Verfahren wird die Anreicherung der Kathodenflüssigkeit an Hydrosulfit ebenso gleichmässig erfolgen, als ob die gesamte Flüssigkeit gleichzeitig in einem Gefäss elektrolysiert würde.

Der bei weitem wichtigste Apparaturteil, von dem das Gelingen der Versuche abhängig war, musste eine sicher funktionierende Zirkulationspumpe sein. Es war von vornherein selbstverständlich, dass dieselbe nur aus Glas sein konnte, um dauernd gegen Bisulfit beständig zu sein. Eine für diese Zwecke in Betracht kommende Vorrichtung war eine Pumpe, wie sie im Prinzip von Prausnitz[1]) bei seinen Studien über die elektrolytische Herstellung von Natriumhypochlorit verwendet wurde. Die Hauptteile dieser Pumpe (siehe Fig. 7) waren ein Glaszylinder (Stiefel) mit darin beweglichem Glaskolben, Glasventile und ein Druckregler. Eine wesentliche Schwierigkeit für das regelmässige, vor allem automatische Funktionieren der Prausnitzschen Pumpe während grösserer Versuchsdauer bildete der Umstand, dass es nur mit vieler Mühe gelingt, einen vollständig wasserdicht eingeschliffenen Glaskolben herzustellen. Bei nicht wasserdicht eingeschliffenem Glaskolben ist eine längere regelmässige Zirkulation ausgeschlossen, da die Menge angesaugter Flüssigkeit dann niemals exakt gleich der aus der Pumpe herausgedrückten ist. Dies hat wieder seinen Grund in dem verschiedenen Widerstand, den die Ansaugeleitung gegenüber der Abflussleitung besitzt. Es wird unter diesen Umständen bald entweder die Flüssigkeit über dem nicht dichtschliessenden Kolben sich anhäufen oder umgekehrt der Stiefel leerlaufen, je nachdem ob der Widerstand der Abflussleitung oder Ansaugeleitung grösser ist. Der Unterschied in den Strömungswiderständen von Zu- und Abflussleitung hängt nicht allein von einem Unterschiede in der Länge, bzw. dem Durchmesser dieser Leitung ab, sondern auch insbesondere von einem geringen Unterschiede in der Form der Ansauge- und Abflussventile und einem grösseren oder kleineren Spielraum des Ansauge- oder Abflussventils von ihren Ruhelagen bis

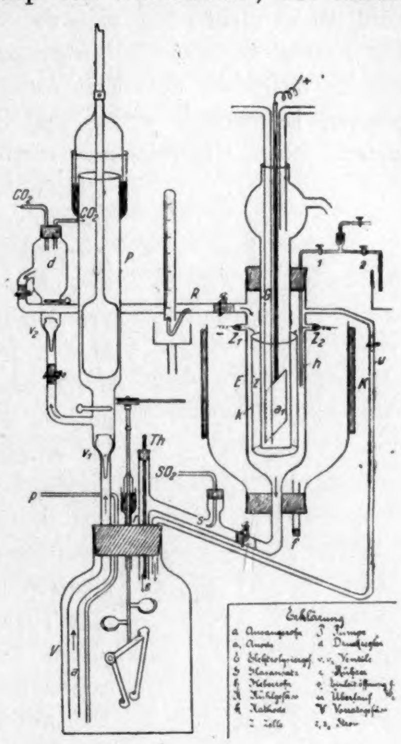


Fig. 7.

[1]) Diss. Dresden 1912; Z. f. Elektrochem. 18, 1025—1080 (1912).

zu ihrem maximalen Ausschlag. Nach vielen mühevollen Umänderungen ergab sich schliesslich folgendes Bild der Pumpe, das in mancher Beziehung eine Verbesserung des Prausnitzschen Modells darstellt (siehe P in der Figur der Gesamtapparatur und in Fig. 7). Der Pumpenstiefel ist etwa 30 cm lang. In demselben befindet sich ein Glaskolben, der möglichst gut in den Stiefel passt. Wie im folgenden auseinandergesetzt wird, ist es nicht nötig, dass der Kolben wasserdicht eingeschliffen ist. Der Kolben ist etwa 2·5 cm breit, 5 cm hoch und hat eine Hubhöhe von ca. 5 cm. An dem Kolbenstiel ist eine durch eine fixe Führung gehende Eisenstange eingesiegelt. Die treibende Kraft ist ein Elektromotor, dessen Umdrehungsgeschwindigkeit durch entsprechenden Vorschaltwiderstand, bzw. geeignete Rollenübertragung auf ca. 60 Umdrehungen pro Minute geregelt ist. Die Pumpe konnte bei 60 Umdrehungen pro Minute etwa 1 Liter Flüssigkeit pro Minute fortschaffen. Die Bewegung des Motors M, bzw. der Rollen R_1 und R_2 wird durch eine Scheibe S mit Exzenter e (Fig. 8) auf die Kolbenstange der Pumpe übertragen. Zu einem sicheren Arbeiten der Pumpe ist unerlässlich, dass dieselbe vollständig unbeweglich in einem passend ausgeschnittenen, mit beschwertem Fuss versehenen Holzbrett eingelassen ist. Die Pumpe wird durch Schellen (mit Tuchunterlage) in dem Holzbrett festgehalten. Die Pumpenventile waren kleine mit Schwanz versehene Glaskügelchen, welche zum Teil mit Gummischlauch zwecks Vermeidung des Festhakens versehen waren. Die Flüssigkeit wird durch das Ventil V_1 angesaugt; zu Beginn des Saugens muss sich eine gewisse Flüssigkeitsmenge über dem Kolben befinden. Beim Ansaugen wird nun das Ventil V_1 in die Höhe gehoben, bis es gegen ein Glasstäbchen schlägt, beim Niedergang des Kolbens schliesst sich das Ventil und die Flüssigkeit wird seitlich in ein kleines Zwischengefäss, den Druckregler d, gedrückt, wo sich Ventil V_2 öffnet. Dann schliesst sich V_2 und neue Flüssigkeit wird durch V_1 angesaugt. Um nun gleichen Ansauge- bzw. Abflusswiderstand zu erzielen, wurde die starre Glasverbindung zwischen Pumpenstiefel und Druckregler durchschnitten und durch Gummischlauch mit Quetschhahn verbunden. Man hat es nun bequem in der Hand, den Widerstand so zu regulieren, dass ebensoviel Wasser angesaugt

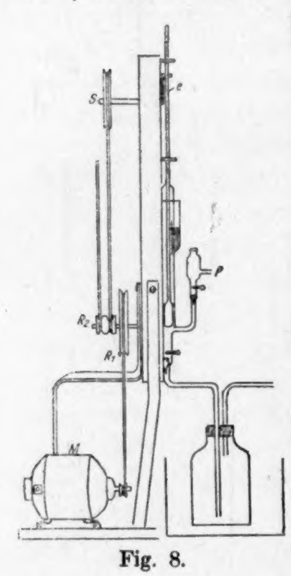


Fig. 8.

wird, als abläuft. Man kann den Schlauchquerschnitt so wählen, dass gerade eine 2 bis 3 cm hohe Flüssigkeitssäule oberhalb des Kolbens andauernd stagniert, so dass ein genaues Anpassen des Kolbens an den Stiefel nicht erforderlich ist. Der Druckregler ist ein Glasgefäss von etwa 3 cm Breite und 4 cm Höhe. Die Flüssigkeit fliesst unten am Druckregler seitlich ab. Damit nicht zu viel Gasblasen mitgerissen werden, ist noch ein Quetschhahn mit Gummischlauch am Abflussrohr so eingestellt, dass etwa die Hälfte des Gefässes mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Es gelang auf diese Weise eine stundenlange automatische Zirkulation herzustellen, so dass die Pumpe ganz allgemein für Durchführung von Elektrolysen leicht zersetzlicher Stoffe brauchbar erscheint, weshalb sie etwas ausführlicher beschrieben wurde. Die übrige Versuchsanordnung der Elektrolyse ergibt sich aus Fig. 7 und 9.

Das Vorratsgefäss *V* bestand aus einer Flasche von ca. 500 ccm Inhalt. Durch den abschliessenden Gummistopfen war ein Rohr *a* zum Ansaugen für die Pumpe, ein Einflussrohr *e* für den Elektrolyten, der aus dem Elektrolysiergefäss kam, hindurchgeführt. Durch die Mitte des Stopfens ging ein Rührer *r* mit Quecksilberabschluss. Ferner befand sich noch ein Glasrohr *p* zwecks Entnehmen von Proben in dem Gefäss, das zu einer Bürette führte. Vom Vorratsgefäss, das sich in Eis-Kochsalzmischung befand, wurde die Flüssigkeit in die Pumpe gesaugt. Zwecks vollständigen Abschlusses der Luft wurde an der Pumpenstange eine Glasglocke befestigt, die sich in einem Quecksilberabschluss bewegte. Der Druckregler *d* fasste etwa 20 bis 30 ccm, das Abflussrohr desselben war möglichst tief angebracht, damit so wenig Flüssigkeit wie möglich ausserhalb der Kühlwirkung des Kältebades war. Am oberen Ende des Druckreglers wurde Kohlensäure eingeleitet, die soweit sie nicht von der Flüssigkeit mitgerissen wurde, in der in der Fig. 7 ersichtlichen Weise in den Raum oberhalb des Pumpenkolbens eindrang und eventuell durch den Quecksilberabschluss in die Atmosphäre gelangte. Aus dem Druckregler floss die Flüssigkeit in das gläserne Elektrolysiergefäss *F* von 6 cm Durchmesser und etwa 20 cm Höhe, passierte daselbst den Kathodenraum und floss von dort in das Vorratsgefäss *V* zurück. Um auch eine möglichst selbsttätige Regulierung des Flüssigkeitsniveaus im Kathodenraum zu erzielen, war am Elektrolysiergefäss ein Überlauf *u* angebracht, der ebenfalls in das Vorratsgefäss geführt wurde. Eine mit Quetschhahn versehene Schlauchverbindung in der Rohrleitung zwischen Elektrolysier- und Vorratsgefäss erlaubte eine weitere Regulierung der Flüssigkeitsmenge im Kathodenraum des Elektrolysiergefässes *E*. Das Elektrolysiergefäss war durch einen Stopfen

verschlossen, der in der Mitte eine Durchbohrung für die den Anodenraum vorstellende poröse Tonzelle *Z*, bzw. ihre gläserne Verlängerung hatte. Um die Tonzelle möglichst auszunutzen, wurde sie vollständig in das Elektrolysiergefäss getaucht und an ihrem oberen Ende mit einer nur wenig engeren Glasröhre *G* verkittet, die dann durch den Stopfen vollständig dicht geführt werden konnte. Um eine möglichst wirksame Kühlung zu erzielen, ist es zweckmässig, auch die in dem Anodenraum entwickelte Joulesche Stromwärme durch Flüssigkeitszirkulation samt Kühlung möglichst rasch abzuführen. Der Kreislauf der Anodenflüssigkeit ging von der Pumpe P_2 (Fig. 9) über das Kühlgefäss *a* in den Anodenraum des Elektrolysiergefässes und von dort wieder zur Pumpe P_2 zurück. Die Glasröhre *G* des Anodenraumes trug am oberen Ende einen kugelförmig erweiterten Aufsatz mit seitlichem Überlauf, so dass bei nicht ganz regelmässigem Arbeiten der Pumpe ein Ansammeln der Anodenflüssigkeit nicht zu einem Überfliessen der Anodenlauge aus dem Anodenraum führen konnte, sondern nur ein Abfliessen der Anodenlauge, die dann für die weitere Zirkulation ausschied, vermittels des Überlaufes eintrat. In dem Anodenraum befand sich ferner ein Einfluss- und Abflussrohr für die zirkulierende Anodenflüssigkeit und endlich die den Strom zuführende Platinblechelektrode (4 mal 3 cm). Die Elektrode des Kathodenraumes war ein Zylinder z. B. aus Bleiblech von 10 cm Höhe und 15 cm Umfang. Der Elektrodenzylinder lag an der Glaswandung des Elektrolysiergefässes ziemlich unmittelbar an und liess auch bis zur Tonzelle nur einen Spielraum von 3 mm frei. Es waren dadurch nur ca. 50 ccm der Kathodenflüssigkeit während der Zirkulation im Kathodenraum vorhanden. Die Stromzuleitungen zur Kathode wurden durch seitlich am Elektrolysiergefäss angebrachte Ansätze geführt, so dass der obere Stopfen ausser einer dünnen Bohrung zwecks Potentialmessung nur noch eine weitere Durchbohrung für den Anodenraum hatte und vollständig dicht schloss. In der Fig. 7 ist noch ein dünnes, ca. 2 mm starkes Heberrohr *h* eingezeichnet, das für die später zu beschreibende Potentialmessung dient.

Das Elektrolysiergefäss wurde von aussen intensiv durch Eis-Kochsalz gekühlt. Kühlmantel *K* bestand aus einer Flasche, deren Boden abgesprengt war und hatte eine gute Isolierung von Filz[1]. Er umgab das Elektrolysiergefäss wie aus Fig. 7 ersichtlich. Das Kühlwasser konnte von Zeit zu Zeit durch ein Glasrohr *f* abgelassen werden. Die Anodenflüssigkeit wurde, wie bereits erwähnt, ebenfalls durch eine Pumpe P_2 in Zirkulation gehalten, floss von P_2 aus in ein Gefäss *A* (Fig. 9), das

[1]) In derselben Weise war das Kühlgefäss des Vorratsgefässes isoliert.

aussen von einem Kühlmantel mit *NaCl* und Eis umgeben und innen mit einem Rührer versehen war. Von da aus strömte die Anodenflüssigkeit wieder in die Zelle zurück. Das Zirkulierenlassen der Anodenflüssigkeit trug wesentlich zur Temperaturerniedrigung bei und hatte auch den Vorteil, dass man die Anodenlauge infolge des grossen Gesamtvolumens (ca. 1 Liter) während des Versuches nicht zu erneuern brauchte.

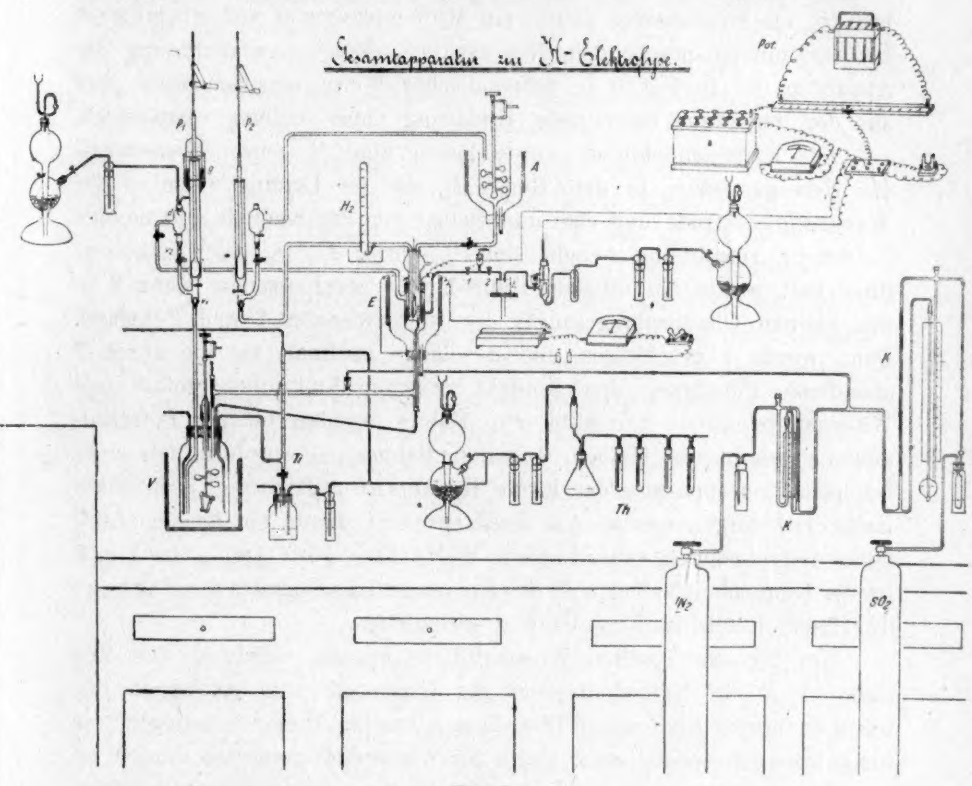


Fig. 9.

Erklärung: *A* Anodengefäss, *E* Elektrolysiergefäss, x_2 Wasserstoffentwicklung, *K* Kapomesser, P_1P_2 Pumpe, *d* Druckregler, v_1v_2 Ventile, *G* Gasglocke, *Pot.* Potentialmessung, *Th* Thiosulfatbestimmung, *Ti* Titration, *V* Vorratsgefäss. Maßstab ca. 1 : 7.

Durch die geschilderte Anordnung stieg bei Strömen von 5 bis 6 Amp. die Temperatur während der ganzen Dauer der Elektrolyse nicht über 8°, bei sorgfältigster oftmaliger Erneuerung des Kühlgemisches sogar nicht über 0°, was für die erfolgreiche Durchführung der Elektrolyse nicht unwichtig ist.

Was den Luftabschluss anbetrifft, so erwies es sich nach vielen Versuchen als genügend, die Kohlensäure oben beim Druckregler *d* einzuleiten, wenn die Verschlüsse an dem Pumpenstiefel und an dem

Rührer des Vorratsgefässes mit Quecksilber abgesperrt waren. Die von der am Druckregler d abfliessenden Kathodenflüssigkeit mitgerissene, nach dem Elektrolysiergefäss E, bzw. nach dem Vorratsgefäss V gelangende Kohlensäure entwich dann an dem Quecksilberverschluss des Pumpenstiefels, bzw. an dem Rührer des Vorratsgefässes.

Als Stromquelle wurde eine Akkumulatorenbatterie von 32 Volt benutzt, als Strommesser diente ein Milliampèremeter von Siemens & Halske mit entsprechendem Nebenschluss. Die Gesamtanordnung der Apparatur ist in Fig. 9 in schematischer Weise veranschaulicht und aus der der Figur beigefügten Erklärung ohne weiteres verständlich.

Das Kathodenpotential wurde gegen eine $^1/_{10}$-norm. Wasserstoffelektrode gemessen. In dem Gefäss L, das die Leitung zwischen der Wasserstoffelektrode und dem unmittelbar von der Kathode kommenden Heberrohr vermittelte, befand sich $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4. Die Kathodenflüssigkeit wurde bei offenem Hahn 1 und geschlossenem Hahn 2 in den kleinen Glasansatz gesaugt, der sich zwischen 1 und 2 befand. Dann wurde 1 geschlossen und 2 solange geöffnet, bis die durch 2 ablaufende Flüssigkeit den Kontakt zwischen Elektrolysiergefäss und Wasserstoffelektrode herstellte. Die Hähne konnten bei der Potentialmessung geschlossen bleiben. Die Potentialmessung wurde mittels eines Kompensationsapparates der Firma Hartmann & Braun (Konstruktion Bruger)[1]) vorgenommen. Als Nullinstrument diente ein hochempfindliches Galvanometer von Siemens & Halske (10^{-9} Amp.). In Fig. 9 ist der Einfachheit halber statt des Kompensationsapparates die Poggendorffsche Kompensationsschaltung gezeichnet.

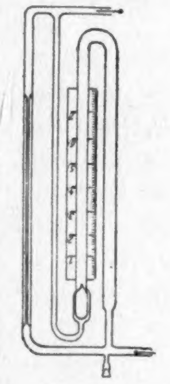
Um den entwickelten Wasserstoff zu messen, wurde an dem Zuflussrohr R des Kathodenraumes ein Glasansatz zum Auffangen des Gases in einem Eudiometer (Fig. 7) angebracht. Dieser Glasansatz war für gewöhnlich verschlossen. Sollte der Wasserstoff gemessen werden, so wurde einen Augenblick der Strom unterbrochen, der Glasansatz geöffnet, entsprechende aus der Zeichnung ersichtliche Quetschhähne geschlossen, der Strom neuerdings eingeschaltet und die entwickelte Gasmenge über mit Kohlensäure gesättigtem Wasser in einem Eudiometer aufgefangen.

Mit der bisher geschilderten Apparatur wurde nun in der folgenden Weise gearbeitet. Das Vorratsgefäss wurde mit Bisulfitlösung gefüllt und unter Rühren auf 0° abgekühlt. Ebenso wurde das Vorratsgefäss der Anodenflüssigkeit mit dieser gefüllt und auf 0° gebracht. Dann wurden die Pumpen in Tätigkeit gesetzt, CO_2 eingeleitet und nach erfolgter automatischer Regulierung der Flüssigkeitsströme der elektrische

[1]) Phys. Zeitschr. 1, 167—168 (1900).

Strom eingeschaltet. Die sich einstellende Temperatur wurde an einem in das Vorratsgefäss eingeführten Thermometer *Th* abgelesen, in gemessenen Zeitabständen die Kathodenpotentiale bestimmt und Proben der Kathodenlauge aus dem Vorratsgefäss in die Bürette *Ti* gesaugt und auf Hydrosulfit und Thiosulfat untersucht. Die Wasserstoffentwicklung wurde am Schluss des Versuches durch 2 Minuten gemessen und nach Abstellen des Stromes die Kathodenlauge noch $^1/_2$ Stunde weiter zirkulieren gelassen, um aus der Konstanz der Hydrosulfitkonzentration auf Dichtigkeit der Apparatur während des abgelaufenen Versuches schliessen zu können.

Es stellte sich bald heraus, dass es vorteilhaft war, SO_2 in den Katholyten einzuleiten, um das allmähliche Alkalischwerden der Flüssigkeit zu verhindern, bzw. die Bisulfitkonzentration konstant zu halten. Die SO_2 wurde einer Bombe entnommen und mit der ca. vierfachen Menge luftfreien Stickstoff gemischt, durch eine dünne Glasspitze, die in die Verbindungsröhre zwischen Elektrolysier- und Vorratsgefäss *V* eingeführt war, in die Flüssigkeit geleitet (siehe *s* in Fig. 7). Die Art des Einleitens ermöglichte ein regelmässiges Abreissen der Gasbläschen, so dass jede Partie der Flüssigkeit ziemlich gleiche Mengen SO_2 absorbierte. Zur Messung der hindurchgeschickten SO_2- und N_2-Mengen wurde ein Kapomesser verwendet, wie er von Ubbelohde und Hofsäss[1]) konstruiert wurde und von der Firma Desaga geliefert wird.


Fig. 10.

Der Kapomesser (Fig. 10) besteht aus einem weiten Gaseinleitungsrohr und einem weiten Gasableitungsrohr, zwischen denen die Verbindung durch eine Kapillare von passend gewählter Länge und passend gewähltem Durchmesser hergestellt wird. Das unter Druck einströmende Gas ist also gezwungen, die einen beträchtlichen Reibungswiderstand darstellende Kapillare zu passieren. Die pro Zeiteinheit durch die Kapillare strömende Gasmenge wird offenbar der Druckdifferenz des Gases an der Ein- und Austrittsstelle der Kapillare proportional sein. Um also erkennen zu können, dass durch eine bestimmte Kapillare eine ganz bestimmte Gasmenge pro Zeiteinheit hindurchströmt, braucht man nur die erwähnte Druckdifferenz durch ein der Kapillare parallel geschaltetes, z. B. mit Wasser gefülltes Manometer, zu messen.

Der Apparat wurde in der Weise geeicht, dass die während bestimmter Zeiten hindurchgeschickten Mengen SO_2 in einem Gasometer

[1]) Mitteilungen aus dem chem.-techn. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe 1912.

Tabelle 10.
Elektrode

Zeit in Minuten	Temp. °	Q in Coulomb	v Volum in ccm	g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm	g $Na_2S_2O_3$ in 100 ccm	a g $Na_2S_2O_4$ in v ccm	b g $Na_2S_2O_3$ in v ccm	$B = \frac{b}{158}$	B_{AB}	$\frac{A_2}{174} = 2B_2$
0—60	4	21600	495	1·5	0·7	7·5	3·5	0·022	0·002	0·001
0—120			490	2·7	1·4	13·5	7·0			
0—180			480	3·5	2·1	17·2	10·2			
0—240			470	4·2	2·8	20·5	13·6			
0—300			465	4·75	3·7	23·2	17·9	0·113	0·027	0·049
60—120	6	108000		1·2	0·7	6·0	3·5	0·023	0·003	0·004
120—180	8	21600		0·8	0·7	3·7	3·2	0·020	0·005	0·010
180—240	9	21600		0·7	0·7	3·3	3·4	0·021	0·007	0·014
240—300	10	21600		0·55	0·9	2·7	4·3	0·027	0·010	0·020

aufgefangen und der zugehörige konstant gehaltene[1]) treibende Druckunterschied am Manometer abgelesen wurde. Durch Variation der Länge, bzw. des Durchmessers der Kapillare kann der Messbereich des Apparates beliebig verändert werden.

Analytisches.

Die Titration des Hydrosulfits wurde wie bei den Zersetzungsversuchen beschrieben ausgeführt. Ebenso die Thiosulfatbestimmungen, nur mit dem Unterschied, dass die der Bürette entnommene Probe mit H_2O auf das ca. 5-bis 10fache verdünnt und dann erst in überschüssige Jodlösung fliessen gelassen wurde. Es traten sonst, scheinbar durch die konzentrierte Bisulfitlösung veranlasst, Schwankungen in den Thiosulfatbestimmungen auf, die einen zuverlässigen Schluss auf den wahren Gehalt an $Na_2S_2O_3$ nicht zuliessen. Die Verdünnung geschah derart, dass ein Tropftrichter zuerst evakuiert, dann mit CO_2 gefüllt und rasch ca. 20 ccm H_2O hineingebracht wurden. Hierauf wurden 2·5 ccm der zu untersuchenden Lösung in den Tropftrichter fliessen gelassen, der Trichter schnell mit einem Gummistopfen, der ein CO_2-Einleitungsrohr trug, verschlossen, geschüttelt und dann unter Nachströmen von CO_2 in das Jod fliessen gelassen.

Berechnung der Versuche.

Um die Art der Berechnung der Versuche zu veranschaulichen, sei als Beispiel Versuch 134 mitgeteilt, der bei glatter Platinkathode

[1]) Die Druckdifferenz wurde durch Variation der Bombenöffnung innerhalb 1 cm Wassersäule, bzw. auf 2 °/₀ der pro Stunde ausströmenden Gasmenge (5 Liter), konstant gehalten.

(Versuch 134.)
Pt blank.

$\frac{A_s \,.\, 2F \,.\, 100}{Q}$ in $^0/_0$ des Stromes	$B_1 = B + B_{AB} - B_2$	$\frac{B_1 \,.\, 2F \,.\, 100}{Q}$ in $^0/_0$ des Stromes	$A = \frac{a}{174}$	$\frac{A \,.\, 2F \,.\, 100}{Q}$ in $^0/_0$ des Stromes	A_{AB}	$\frac{A_{AB} \,.\, 2F \,.\, 100}{Q}$ in $^0/_0$ des Stromes	$\Sigma = A + A_{AB} + A_s + B_1$	$\frac{\Sigma 2F \,.\, 100}{Q}$ in $^0/_0$ des Stromes	H_2 in $^0/_0$ des Stromes	Summe S
1	0·024	21	0·043	38	0·001	1	0·069	61	10	92
9	0·114	20	0·132	21	0·030	5	0·326	57	14	91
4	0·023	20	0·034	30	0·004	4	0·065	57	12	89
9	0·020	17	0·021	19	0·007	6	0·058	51	13	81
12	0·021	18	0·019	17	0·008	7	0·062	55	14	87
18	0·027	24	0·015	14	0·010	9	0·072	63	15	102

unter Einleiten von 4 Liter SO_2 pro Stunde mit $25\,^0/_0$iger Bisulfitlauge ausgeführt wurde (Tabelle 10). Die Stromstärke betrug während des ganzen Versuches 6 Amp. In Kolumne 1 sind zunächst die Gesamtzeiten vom Beginn der Elektrolyse bis zu der entsprechenden Titration, bzw. die Zeiträume zwischen den einzelnen Titrationen verzeichnet. Kolumne 2 enthält die zugehörige Durchschnittstemperatur. Die nächste Kolumne enthält die durchgeschickten Coulombs. Spalte 4 gibt das Volumen der Kathodenflüssigkeit in ccm an; es ist hierbei zu berücksichtigen, dass bei jeder Titration (Hydrosulfit- und Thiosulfatbestimmung zusammen) 10 ccm des Elektrolyten verbraucht werden, die aber durch teilweise Kataphorese von der Anodenflüssigkeit her wieder ausgeglichen werden, so dass in der Tat das Volumen nach jeder Titration nur um 5 ccm abnimmt. Die nächste Kolumne enthält die Gramme Hydrosulfit in 100 ccm Kathodenflüssigkeit, wie sie direkt durch Titration mit ammoniakalischem Kupfersulfat festgestellt worden sind. Kolumne 6 enthält die Gramme Thiosulfat in 100 ccm, durch Reduktion einer Probe mit Aluminium bestimmt[1]). a in der nächsten Kolumne bedeutet die Anzahl Gramme Hydrosulfit in der gesamten Lösung. Will man die Gesamtmenge Hydrosulfit bestimmen, die im Lauf der ganzen Elektrolyse z. B. von 0 bis 400 Min. auftritt, so genügt es nicht, die Anzahl Gramme, die am Schluss der Elektrolyse in 1 ccm gefunden sind, mit dem zum Ende

[1]) Die in der Tabelle verzeichneten Thiosulfatwerte sind aus den direkt gefundenen graphisch ermittelt. In Fig. 11 sind die direkt gefundenen Thiosulfatwerte als Ordinaten, die zugehörigen Zeiten als Abszissen eingetragen und eine mittlere gerade Linie durch die Thiosulfatpunkte gelegt. Aus der geraden Linie sind dann die in obiger Tabelle verzeichneten Thiosulfatwerte abgelesen.

der Elektrolyse gehörigen v zu multiplizieren, sondern man muss auch noch die bei den einzelnen Titrationen verloren gegangenen Mengen Hydrosulfit in Betracht ziehen, und entsprechend in Anrechnung bringen. Die in den Zwischenzeiten sich anhäufenden Hydrosulfitmengen erhält man dann aus der Differenz der bis zu den entsprechenden Gesamtzeiten auftretenden Hydrosulfitmengen. Dasselbe ist bei der Berechnung des gefundenen Thiosulfats b zu beachten, das in Kolumne 8 verzeichnet ist. Die nächste Kolumne enthält das vorgefundene Thiosulfat B in Molen ausgedrückt. Kolumne 10 enthält das abgewanderte Thiosulfat B_{AB} ebenfalls in Molen. Die Berechnung des abgewanderten Thiosulfats sei gleich mit der Berechnung des in Spalte 17 verzeichneten abgewanderten Hydrosulfits A_{AB} erläutert.

Um die Abwanderung des Thiosulfats und Hydrosulfits angenähert zu berechnen, sei hervorgehoben, dass der Transport der Elektrizität in nahezu gleicher Weise von den in der Kathodenlauge befindlichen positiven und negativen Ionen besorgt wird. Die Beweglichkeit des Natriumions ist bei Zimmertemperatur nämlich 51 reziproke Ohm, die des Bisulfitions 52 reziproke Ohm. Da nun das in hoher Konzentration vorhandene Bisulfit den grössten Teil des Stromes transportiert, so kann mit genügender Annäherung angenommen werden, dass die halbe, einen Leiterquerschnitt passierende Elektrizitätsmenge von den positiven und die andere Hälfte von den negativen Ionen transportiert wird. Der Anteil x der negativen Elektrizität, der durch das Hydrosulfition $\bar{S_2O_4}$ transportiert wird, lässt sich berechnen, wenn man das Produkt aus Beweglichkeit des Hydrosulfitions und seiner Konzentration in elektrischen Äquivalenten durch die Summe der Produkte aus den Beweglichkeiten von Bisulfit und Thiosulfation mit ihren elektrischen Äquivalenten dividiert. Da die Bisulfitkonzentration infolge Neutralisation der entstehenden $NaOH$ durch eingeleitete SO_2 während der ganzen Elektrolyse so gut wie konstant ist und auch die Thiosulfatkonzentration sich nur wenig ändert, so variiert die Grösse der Überführung nur mit der Grösse der Hydrosulfitkonzentration, bzw. bei der Überführung des

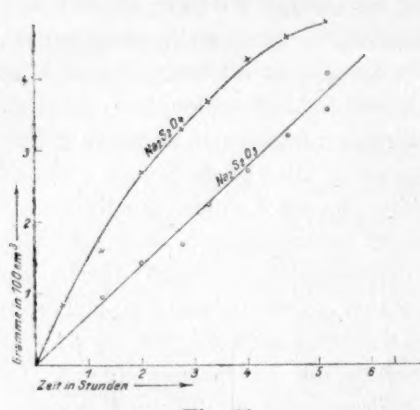


Fig. 11.

Thiosulfats nur mit der Konzentration des letzteren. In der folgenden Tabelle ist nun die Grösse des Stromanteils, der durch das Hydrosulfit transportiert wird, unter der Annahme eines Zahlenwertes von $\eta_{H\bar{S}\bar{O}_3} = 0{\cdot}3$ (elektrische Äquivalente pro 100 ccm, d. h. 25% Bisulfitlösung) und $\eta_{\bar{S}_2\bar{O}_3} = 0{\cdot}025$ (elektrische Äquivalente pro 100 ccm, d. h. 2%ige Thiosulfatlösung) nach der Formel:

$$\frac{\eta_{\bar{S}_2\bar{O}_4} \cdot 69}{\eta_{H\bar{S}\bar{O}_3} \cdot 52 + \eta_{\bar{S}_2\bar{O}_3} \cdot 85} = x$$

für die verschiedenen Hydrosulfitkonzentrationen berechnet.

Tabelle 11.

g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm	$\eta_{\bar{S}_2\bar{O}_4}$	$\eta_{\bar{S}_2\bar{O}_4} \cdot 69$	$\eta_{H\bar{S}\bar{O}_3} \cdot 52$	$x = \frac{\eta_{\bar{S}_2\bar{O}_4} \cdot 69 \cdot 100}{\eta_{H\bar{S}\bar{O}_3} \cdot 52 + \eta_{\bar{S}_2\bar{O}_3} \cdot 85}$
1	0·012	0·8	15·6	4·5%
3	0·036	2·4	15·6	14
5	0·058	3·8	15·6	23
7	0·080	5·5	15·6	32

Die Beweglichkeit der einzelnen Ionengattungen sind der Abhandlung von K. Jellinek[1]) entnommen. Eine Erhöhung oder Verminderung der Thiosulfatkonzentrationen um 2% bedingt erst eine Verände-

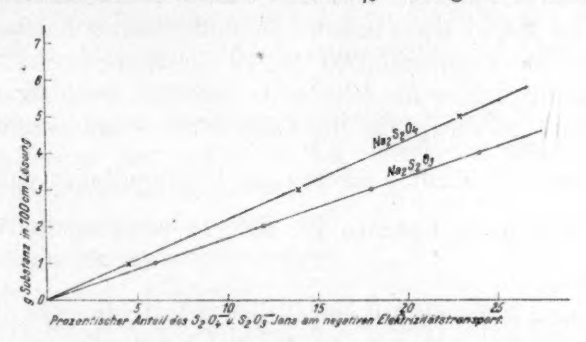


Fig. 12.

rung der von Hydrosulfit transportierten Elektrizitätsmengen um 0·5%, bzw. von 0·25% des gesamten Stromes. Die erhaltenen Zahlenwerte von x sind in Fig. 12 als Abszissen aufgetragen, während die zugehörigen Konzentrationen an Hydrosulfit als Ordinaten eingezeichnet sind.

Ebenso sind die in Tabelle 12 verzeichneten Zahlen y für die Überführung des Thiosulfats nach der Formel:

$$y = \frac{\eta_{\bar{S}_2\bar{O}_3} \cdot 85}{\eta_{H\bar{S}\bar{O}_3} \cdot 52 + \eta_{\bar{S}_2\bar{O}_4} \cdot 69}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 257—354 (1911).

unter der Annahme des Zahlenwertes $\eta_{H\bar{S}O_3} = 0{\cdot}3$ (elektrische Äquivalente in 100 ccm, d. h. 25% Bisulfitlösung) und der Zahlenwerte für $\eta_{\bar{S_2}\bar{O}_4} = 0{\cdot}012$, 0·036, 0·050 und 0·080 (elektrische Äquivalente in 100 ccm, d. h. 1, 3, 5, 7% Hydrosulfitlösung) berechnet. Die $\eta_{\bar{S_2}\bar{O}_4}$-Werte wurden für einen bestimmten Wert von $\eta_{\bar{S_2}\bar{O}_3}$ so gewählt, wie sie für gewöhnlich bei den Elektrolysen zusammen auftraten. Wie man sieht, spielt die Überführung des Hydrosulfits und Thiosulfats schon eine ziemlich beträchtliche Rolle, da bei 7%igen Hydrosulfitlösungen, die z. B. 4 g Thiosulfat in 100 ccm enthalten, schon 25% des gesamten hindurchgeschickten Stromes durch diese beiden Ionengattungen transportiert wurden.

Tabelle 12.

g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm	$\eta_{\bar{S_2}\bar{O}_3} \cdot 85$	$\eta_{H\bar{S}O_3} \cdot 52$	$\eta_{\bar{S_2}\bar{O}_4} \cdot 69$	$y = \frac{\eta_{\bar{S_2}\bar{O}_3} \cdot 85 \cdot 100}{\eta_{H\bar{S}O_3} \cdot 52 + \eta_{\bar{S_2}\bar{O}_4} \cdot 69}$
1	1·1	15·6	0·8 (1%)	6%
2	2·2	15·6	2·4 (3%)	12
3	3·3	15·6	3·8 (5%)	18
4	4·4	15·6	5·5 (7%)	24

Wir kehren nunmehr wieder zu Tabelle 10 zurück. Bei der Berechnung der Menge abgewanderter Thiosulfatmole in Kolumne 10 sind als massgebende Konzentrationen für Thiosulfat (bzw. in Kolumne 17 für Hydrosulfit) immer die Mittelwerte zwischen zwei aufeinanderfolgenden Titrationen verwendet. Die diesen Mittelwerten entsprechend gewählten Werte von x und y ergeben durch Multiplikation mit $\frac{Q}{4F} \cdot 158$, bzw. $\frac{Q}{4F} \cdot 174$ die in Kolumne 10, bzw. 17 verzeichneten Werte von B_{AB} und A_{AB}.

Kolumne 11 (Tabelle 10) enthält die Mole Hydrosulfit, die in den entsprechenden Zeitabschnitten an der Einleitungsstelle der schwefligen Säure und auch in der ganzen übrigen Bisulfitlösung auf rein chemischem Wege zersetzt wurden.

Das Einleiten der schwefligen Säure in die stets ca. 25%ige Bisulfitlösung ging bei den mitgeteilten Elektrolysen immer in derselben Weise vor sich. Die Grösse der Hydrosulfitzersetzung durch gesonderte Versuche wurde in der Weise bestimmt, dass 25%ige bisulfithaltige Hydrosulfitlösungen verschiedener Konzentration unter Einleiten von schwefliger Säure zirkulieren gelassen und die Zersetzung mit der Zeit verfolgt wurde. Versuch 154 und 155 (Tabelle 13 und 14) geben darüber Aufschluss.

Tabelle 13 (Versuch 154).

$NaHSO_3$ 24%. 5·0 Liter SO_2 pro Stunde.

t in Minuten	Temp.°	g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm $a-x$	x	k
0	5	5·27	0	
45	4	4·68	0·59	0·00053
65	7	4·43	0·84	0·00055
100	8	4·23	1·04	0·00047

Tabelle 14 (Versuch 155).

$NaHSO_3$ 24%. 5·5 Liter SO_2 pro Stunde.

t in Minuten	Temp.°	g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm $a-x$	x	k
0	5	3·34	0	
30	9	3·14	0·20	0·00063
60	8	2·94	0·40	0·00067
90	7	2·75	0·59	0·00071

Es wurden 5 Liter SO_2, mit ca. 12 Liter Stickstoff gemischt, pro Stunde eingeleitet. Durch allmähliches Zutropfenlassen der entsprechenden Menge Natronlauge wurde ein Sauerwerden der Lösung über den Bisulfitpunkt hinaus verhütet.

Die bimolekularen Zersetzungskonstanten wurden berechnet und aus beiden Versuchen der mittlere k-Wert 0·00060 genommen. Die pro Minute in der bisulfitsauren Lösung bestimmter Hydrosulfitkonzentration zersetzte Hydrosulfitmenge ergibt sich aus der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

und durch Multiplikation mit 60 mit genügender Annäherung die pro Stunde zersetzte Hydrosulfitmenge. In Tabelle 15 sind für verschiedene Hydrosulfitkonzentrationen die zersetzten Mole Hydrosulfit pro 500 ccm Flüssigkeit und pro Stunde berechnet. Die zersetzten Mole A_z Hydrosulfit pro 500 ccm und pro Stunde sind in Fig. 13 als Ordinaten, die zugehörigen Hydrosulfitkonzentrationen als Abszissen aufgetragen.

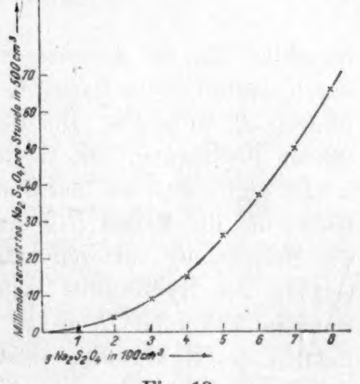


Fig. 13.

Tabelle 15.

g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm	g $Na_2S_2O_4$ pro Stunde zersetzt in 100 ccm	Mole $Na_2S_2O_4$ zersetzt in 500 ccm pro Stunde
1	0·03	0·001
2	0·13	0·004
3	0·32	0·009
4	0·57	0·015
5	0·90	0·026
6	1·3	0·037
7	1·75	0·050
8	2·30	0·066

Es wurden nun zunächst die in den einzelnen Zeitabschnitten zwischen zwei Titrationen zersetzten Hydrosulfitmengen durch Multiplikation des für den Hydrosulfitdurchschnittswert gültigen Zersetzungswertes mit der Dauer des Zeitabschnittes ermittelt, und der für die gesamte Elektrolysendauer gültige Zersetzungswert durch Summierung der in den einzelnen Zeitabschnitten zersetzten Hydrosulfitmengen bestimmt[1]). Die Anzahl A_z-Mole zersetztes Hydrosulfit muss gleich der doppelten Anzahl B_2 der durch Zersetzung entstandenen Thiosulfatmole sein, da ja nach Reaktionsgleichung:

$$2\,Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3$$

aus zwei Molen Hydrosulfit ein Mol Thiosulfat entsteht.

Kolumne 12 (Tabelle 10) enthält die Prozente des Stromes, die auf Bildung des zersetzten Hydrosulfits verwandt wurden. Sie wurden nach der Formel:

$$\frac{A_z\,.\,2\,F\,.\,100}{Q}$$

berechnet. In der nächsten Kolumne von Tabelle 10 stehen nun die durch elektrolytische Reduktion von Hydrosulfit entstandenen Thiosulfatmengen B_1 in Molen. Die Berechnung derselben geschieht nach folgender Überlegung. Die Gesamtmenge des überhaupt gebildeten Thiosulfats ergibt sich aus der Summe des direkt bestimmten, also B, vermehrt um die Menge B_{AB} des abgewanderten Thiosulfats, die sich ja der Bestimmung entzogen hat. Ziehen wir nun davon das durch Zersetzung des Hydrosulfits beim Einleiten von schwefliger Säure entstandene Thiosulfat B_2 ab, so muss der Rest durch elektrolytische Reduktion des Hydrosulfits entstanden sein. In der nächsten Spalte der Tabelle sind die Prozente des Stromes verzeichnet, welche auf die

[1]) Bei den Versuchen, bei denen keine SO_2 eingeleitet wurde, ist die zersetzte Hydrosulfitmenge in analoger Weise unter Zugrundelegung des bei 25%igem Bisulfit und 5° gültigen früher ermittelten k-Wertes von 0·00025 bestimmt.

elektrolytische Thiosulfatbildung verwendet wurden. Bedenkt man, dass Reduktion von 1 Mol Hydrosulfit $2F$ erfordert, so ergibt sich für die die zur Reduktion des Hydrosulfit verwendeten Stromprozente die Formel: $\frac{B_1 . 2F . 100}{Q}$. Spalte 15 (Tabelle 10) zeigt das tatsächlich durch Titration mit Kupfersulfat gefundene Hydrosulfit A in Molen für die gesamte Kathodenflüssigkeit an. Die nächste Spalte zeigt die Prozente des Stromes, welche für die Bildung der tatsächlich vorgefundenen Hydrosulfitmenge verwendet wurden und sich aus der Formel:

$$\frac{A . 2F . 100}{Q}$$

ergeben. Spalte 17 verzeichnet die abgewanderten Hydrosulfitmengen A_{AB} in Molen, deren Berechnung bereits auseinandergesetzt ist, bzw. die entsprechenden Stromprozente sind in der nächsten Spalte nach der Formel:

$$\frac{A_{AB} . 2F . 100}{Q}$$

ausgerechnet. Will man nun die Summe Σ des insgesamt durch den Strom gebildeten Hydrosulfits berechnen, so muss man berücksichtigen, dass zu der tatsächlich gefundenen Hydrosulfitmenge noch das abgewanderte Hydrosulfit, bzw. das zur Reduktion zu Thiosulfat verwandte und endlich das durch rein chemische Zersetzung verloren gegangene hinzukommt. Die Summe Mole überhaupt gebildeten Hydrosulfits, wie sie in Kolumne 19 verzeichnet sind, wurden durch Addition von A, A_{AB}, B_1 und $2B_2 = A_z$ erhalten. In der nächsten Spalte sind die gesamten Prozente des Stromes nach der Formel:

$$\frac{\Sigma . 2F . 100}{Q}$$

ausgerechnet, die auf elektrolytische Hydrosulfitbildung verwendet wurden[1]).

Endlich sind in der drittletzten Kolumne die auf Wasserstoffentwicklung verwendeten Stromprozente angegeben, die bei den meisten Versuchen nur am Schluss der Elektrolyse gemessen und für die Zwischenzeiten entsprechend in Rechnung gesetzt wurden. In den meisten Fällen steigt die Wasserstoffentwicklung während der ganzen Zeitdauer der Elektrolyse nur wenig an, da die Bisulfitkonzentration durch das Einleiten von schwefliger Säure konstant gehalten wird, also ein stärkeres Alkalischwerden der Flüssigkeit nicht stattfindet. Bei Versuch 129

[1]) Für die durch den Strom weiter reduzierten Hydrosulfitmole sind ebenfalls nur $2F$ aufzuwenden, da der zur Weiterreduktion des Hydrosulfits verwendete Stromanteil bereits in Kolumne 14 berücksichtigt wurde.

wurde z. B. nach 2 Stunden eine Wasserstoffentwicklung von 12 Stromprozenten, nach 4 Stunden eine solche von 19% gemessen. Ein ähnlich geringes Ansteigen zeigt sich auch bei anderen Versuchen. Die vorletzte Spalte enthält endlich die Gesamtsumme S der nach ihrer Verwendungsweise aufgeklärten Stromprozente, die sich aus der Summe der Stromanteile für insgesamt gebildetes Hydrosulfit Σ, für Wasserstoff und für Reduktion von Hydrosulfit zu Thiosulfat zusammensetzt. Bei den meisten Versuchen wurden auch die Kathodenpotentiale gegen eine $^1/_{10}$-norm. Wasserstoffelektrode gemessen.

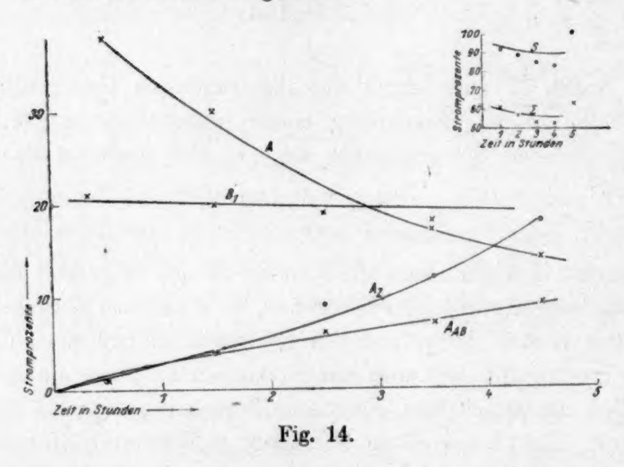


Fig. 14.

Ein anschauliches Bild von den Vorgängen bei der Elektrolyse geben Fig. 11 und 14. Die erste Figur enthält das tatsächlich vorgefundene Hydrosulfit bzw. Thiosulfat, beide in Grammen pro 100 ccm Lösung in Abhängigkeit von der Zeit. Die zweite Figur zeigt die Abhängigkeit der für verschiedene Zwecke verwendeten Stromprozente von der Zeit. Es sind die Stromprozente für tatsächlich vorgefundenes, abgewandertes, rein chemisch zersetztes und elektrolytisch reduziertes Hydrosulfit eingetragen, und zwar sind die für einen bestimmten Zeitabschnitt gültigen Stromprozente der Elektrolysentabellen als Ordinaten zu den mittleren Punkten des entsprechenden Zeitabschnittes als Abszissen genommen. Das gleiche gilt für die auf Wasserstoffentwicklung verwendeten Stromprozente. Die insgesamt auf Hydrosulfitbildung verwendeten Stromprozente Σ und die Gesamtbilanz S des Stromes ist in verkleinertem Maßstab jeder Figur rechts oben beigefügt.

Sämtliche Elektrolysen wurden wie Versuch 134 in Tabelle 10 und Fig. 11 und 14 bearbeitet. Die Elektrolysen sind nach dem für die Kathoden verwendeten Material geordnet im folgenden mitgeteilt. Es

wurde zunächst glattes und platiniertes Platin genommen. Die Elektrode bestand sowohl beim glatten als auch platinierten Platin aus einem Blech von 10×15 cm Fläche, das ringförmig um die Tonzelle herumgelegt wurde. Als weitere gleich grosse Elektroden wurden Nickelblech, Kupferblech und Bleiblech verwandt, welch letzteres ebenso wie das Nickel 1 mm stark war, während das Kupferblech nur etwa 0·3 mm Stärke besass.

Eine Übersicht über alle Versuche ergibt Tabelle 16 und 17.

In Tabelle 16 sind sowohl die gesamten auf Hydrosulfitbildung verwandten Stromprozente Σ als auch ihre Summanden für zersetztes, abgewandertes, vorgefundenes und zur Reduktion verwendetes Hydrosulfit verzeichnet. Dieses ist für die einzelnen Stunden durchgeführt[1]), so dass man daraus die Änderung dieser Faktoren mit der Zeit entnehmen kann. Endlich sind noch für jede Elektrolyse die Mittelwerte dieser Grössen berechnet, wenn man die Zeit vom Beginn bis zum Schluss der Elektrolyse zugrunde legt. Auch die Stromprozente für Thiosulfat und Wasserstoff sind in den beiden nächsten Hauptspalten zusammengestellt und zwar wieder sowohl für die einzelnen Stunden, als auch für die Gesamtdauer der Elektrolyse. In der letzten Spalte endlich ist die Summe der Stromprozente für das Gesamthydrosulfit, Thiosulfat und Wasserstoff sowohl für die einzelnen Stunden, als auch für die Gesamtdauer der Elektrolyse berechnet. In Tabelle 17 sind die Versuche mit Blei II (siehe später) als Kathode übersichtlich zusammengestellt. Δt bedeutet darin den Zeitraum zwischen zwei aufeinanderfolgenden Titrationen in Stunden.

Zusammenfassung der Versuche mit verschiedenen Kathoden.

Es seien nun die Ergebnisse der Versuche an den verschiedenen Elektroden zusammenfassend diskutiert, bzw. an Hand von Kurven veranschaulicht. Da alle Versuche an ein und derselben Elektrode unter annähernd gleichen Bedingungen (gleiche Bisulfitkonzentration, annähernd gleiche SO_2-Menge, gleiche Stromstärke, gleiche Hydrosulfit-Anfangskonzentration und gleiche Temperatur) durchgeführt sind, so sind für jede einzelne Elektrode in den Figg. 15—21 als Abszissen die Zeiten in Stunden, als Ordinaten die Mittelwerte der Stromprozente aus allen zu der betreffenden Elektrode gehörigen Versuchen eingetragen[2]).

[1]) Die umrandeten Zahlen sind die Durchschnittswerte pro Stunde, aus dem Zeitraum der ersten beiden Stunden solcher Versuche ermittelt, bei denen Titrationen am Schluss der ersten Stunde fehlen.

[2]) Die Versuche, bei denen die Anfangskonzentration an Hydrosulfit durch Zusatz desselben zu Beginn der Elektrolyse grösser als 0 war, sind für die obige Mittelwertsbildung nicht verwendet.

Tabelle 16.

Nr. des Versuchs	Elektrode	$NaHSO_3$ in %	SO_2 Liter pro Stunde	g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm		Potential	Natriumhydro-																			
				Zu Beginn	Am Ende		1. Stunde					2. Stunde					3. Stunde					4. Stunde				
							Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1	Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1	Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1	Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1
119	*Pt* blank	29	0	0	2·5		62	1	2	38	21	55	1	5	25	23										
126	„	26	3·5	0	2·9	0·89	53	1	2	30	20	42	3	4	20	16	44	4	4	13	22	44	6	5	10	22
129	„	26	3·5	0	4·0	1·2	62	1	2	38	21	56	4	4	29	19	52	9	6	20	17	50	12	7	12	18
133	„	26	3·3	0	3·7		64	1	2	41	21	60	4	4	31	20	57	12	6	19	20					
134	„	25	4·0	0	4·75		61	1	1	38	21	57	4	4	30	20	53	9	6	19	19	52	12	7	17	16
135	„	25	4	0	4·8	1·2	59	2	3	33	22						59	8	6	23	22	58	12	7	18	20
137	*Pt* plat.	27	5·0	0	3·4		53	1	2	33	18	54	4	4	30	17	53	8	6	24	16					
139	„	27	4·5	0	3·0		58	2	3	32	20						52	8	5	14	23					
140	„	27	5·5	0	2·6		54	1	2	30	21	49	4	4	21	20	48	5	4	16	22					
141	*Ni*	26	5·0	0	3·2	1·0	60	1	2	37	21	54	4	4	24	23	51	7	5	19	21					
142	„	26	4·5	0	2·78	0·9	55	2	3	28	22						48	5	4	16	22					
142a	„	26	4·7	4	4·12	0·9	52	14	8	3·0	27															
144	*Cu*	28	5·0	0	3·9	0·7	59	1	1	37	20	58	3	3	33	20	50	7	4	19	19	50	10	5	11	23
145	„	28	4·5	0	3·2	0·7	57	1	1	36	20	49	3	3	21	23	57	5	4	27	22					
146	„	28	5	6·32	5·82	0·9	62	35	12	—12	27															
147	„	28	5·6	0	2·4	0·7	47	2	2	23	20						49	4	5	15	24					
149	*Pb* I	25	5·0	0	2·4		56	1	1	37	18	49	3	3	26	18										
150	„	25	4·5	7·67	6·95		72	53	15	—19	19															
151	„	25	5·7	0	3·0	1·2	61	1	2	38	20	53	4	4	25	20	49	7	5	14	23					
152	„	26	5·0	0	2·45	1·2	58	1	1	30	27	58	3	4	24	28	41	4	5	10	23					

Es sind sowohl die Mittelwerte aus allen Versuchen für die Stromprozente an vorgefundenen, zersetztem, abgewandertem und reduziertem Hydrosulfit, sowie die Stromprozente der Summe dieser Faktoren und analog die Stromprozente für Wasserstoffentwicklung verzeichnet. Die Gesamtsumme der in ihrer Verwendung aufgeklärten Stromprozente sind im verkleinerten Maßstab jeder Kurve rechts oben beigegeben. Ebenso sind die erreichten Hydrosulfitkonzentrationen in verkleinertem Maßstab in einer eigenen Kurve eingezeichnet.

Wie sich aus den Versuchen an sämtlichen Elektroden ergibt, sind 90 % der Stromverwendung aufgeklärt. Der Spielraum für nicht aufgeklärte Stromprozente beträgt somit 10 %.

Übersichtstabelle I.

sulfit										Thiosulfat						Wasserstoff							Summe					
5. Stunde					Mittel																							
Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1	Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	Am Ende gemessen	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
					58	1	3	31	23	21	23				22	7	7				7	7	90	86				88
					46	4	4	19	20	20	16	22	22		20	7	10	10	10		10	10	80	76	76	76		77
					55	6	5	24	20	21	19	17	18		20	10	12	15	19		15	19	93	87	84	97		90
					61	5	4	32	20	21	20	20			20	7	7	8			7	8	92	87	85			88
64	18	9	14	24	57	9	5	21	20	21	20	19	16	24	20	10	12	13	14	15	14	17	92	89	85	82	102	91
59	17	8	10	24	59	8	5	24	22	22		20	20	24	22	6		7	8	8	7	10	90		88	87	91	89
					53	4	4	29	18	18	17	16			18	9	16	18			14	19	80	87	96			87
					55	4	4	26	21	20		23			21	14		18			15	19	92		93			92
					51	4	4	22	21	21	20	22			21	10	16	18			14	19	84	85	88			85
					55	4	4	27	21	21	23	21			21	7	9	10			9	11	88	86	82			85
					53	4	4	24	22	22		22			22	7		9			8	9	84		80			83
					52	14	8	3·0	27	27					27	15					15	17	94					94
					55	5	4	25	20	20	20	19	23		20	5	7	7	8		7	9	84	85	77	86		83
					54	3	3	28	22	20	23	22			22	10	16	17			14	19	87	87	96			91
					62	35	12	−12	27	27					27	18					18	21	107					107
					48	3	3	20	22	20		24			22	10		12			11	14	87		95			91
					53	2	2	31	18	18	18				18	12	17				15	19	86	86				86
					72	53	15	−19	19	19					19	18					18	20	111					111
					53	4	4	26	21	20	20	23			21	10	19	24			18	27	91	92	96			94
					52	3	3	29	26	27	20	23			26	8	15	20			15	21	93	100	85			93

Blankes Platin.

Die Versuche am blanken Platin (Fig. 15) zeigen eine geringe Abnahme der insgesamt auf die elektrolytische Hydrosulfitbildung verwendeten Stromprozente mit der Zeit. Während in der ersten Stunde die Ausbeute etwa 60% des Stromes beträgt, sinkt sie in der zweiten auf 56, in der dritten auf 52 und in der vierten auf 50%. Die Ursache des Sinkens von Σ erkennt man aus dem zeitlichen Verlauf seiner Summanden. Die Stromprozente, die zur Bildung von tatsächlich vorgefundenem Hydrosulfit verwendet wurden, sinken von 37 in der ersten Stunde auf ca. 12% in der fünften Stunde, da für abgewandertes und zersetztes Hydrosulfit die Stromprozente von 0 auf 9, bzw. von 0 auf 18 steigen, und für Reduktion des Hydrosulfits zu Thiosulfat konstant

Tabelle 17. Übersichtstabelle II.

Nr. des Versuchs	$NaHSO_3$ in %	SO_2 Liter pro Stunde	g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm		Natriumhydro-																							
			Zu Beginn	Am Ende	Stunden $\Delta_1 t$	Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1	Stunden $\Delta_2 t$	Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1	Stunden $\Delta_3 t$	Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1	Stunden $\Delta_4 t$	Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1
62	30	3·0	0	4·2	1	63	1	3	54	9	1	52	2	5	42	7	1	45	2	9	32	7	1	25	3	10	7	10
64	30	3·0	0	4·9	1	54	1	3	43	12	1	57	6	6	43	7	1	61	13	8	36	9	1	64	16	8	36	9
65	27	3·5	0	5·7	2	57	2	2	39	18							2	57	13	8	26	17						
67	27	4	0	6·0	1	66	2	3	57	9	2	60	10	6	35	4							1	59	20	11	17	16
69	27	4	5·7	6·35	1/2	63	38	14	16	3	1/2	70	38	14	28	0	1	47	32	12	2	9						
80	30	3·5	0	6·8	1	62	2	2	48	16	2	61	9	5	35	18							1	68	24	10	30	8
83	20	0	7·2	7·14	1/2	28	5	14	—6	21	1/2	30	5	14	8	6												
84	20	0	7·87	7·9	1/2	36	7	16	0	18	1/4	38	7	17	10	7												
85	20	0	6·65	6·80	1/2	33	5	12	5	15	1/2	32	5	12	10	8												
102	27	3·5	0	2·9	1/2	66	1	2	60	9	1/2	63	4	4	44	15	1/2	61	5	5	41	15						
103	27	4·0	0	5·0	1	70	3	3	63	7	1	68	9	7	48	9	1/2	63	18	9	30	12						
104	27	4·0	0	5·8	1/2	70	2	2	65	6	1	59	6	6	36	16							3	62	24	10	21	13
110	27	4·0	0	4·7	1	67	2	2	60	9	1	66	8	6	53	4	1	64	21	10	36	4						

ca. 20% in Anspruch genommen werden. Die Wasserstoffentwicklung hält sich in mässigen Grenzen von 10 bis 15%.

Die tatsächlich vorgefundene Hydrosulfitkonzentration steigt von 0 auf 5%.

Eine wesentliche Abhängigkeit der Bildung des Hydrosulfits von der eingeleiteten SO_2-Menge ist aus Tabelle 16 kaum nachzuweisen, solange man innerhalb ca. 20% die der entstehenden $NaOH$ äquivalente SO_2-Menge einleitet.

Platiniertes Platin.

Die Versuche am platinierten Platin zeigen, wie aus Fig. 16 ersichtlich, im grossen und ganzen dasselbe Bild, wie die am blanken. Die Wasserstoffentwicklung ist hier offenbar infolge kleinerer Überspannung grösser, dagegen ist Σ nach 3 Stunden noch immer 50%, während auf die tatsächlich vorgefundene Hydrosulfitmenge nur noch 20% des

Versuche an Blei II.

sulfit																	Thiosulfat						Wasserstoff						
												Mittel					Stunden						Stunden						Am Ende gemessen
Stunden $\Delta_5 t$	Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1	Stunden $\Delta_6 t$	Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1	Σ	A_s	A_{AB}	A	B_1	$\Delta_1 t$	$\Delta_2 t$	$\Delta_3 t$	$\Delta_4 t$	$\Delta_5 t$	Mittel Δt	$\Delta_1 t$	$\Delta_2 t$	$\Delta_3 t$	$\Delta_4 t$	$\Delta_5 t$	Mittel Δt	
												45	2	7	34	8	9	7	7	10		8	13	25	33	50		30	50
												62	8	6	41	10	12	11	9	9		10	ca. 10	ca. 12	ca. 14	ca. 14		ca. 12	—
2	62	25	11	12	14							58	13	7	27	17	18		17		5 u. 6: 14	17	10		10		5 u. 6: 10	10	10
1	70	31	13	21	5							63	15	8	34	12	9	14		16	5	12	10	10		10	10	10	—
												61	36	14	13	4	3	0	9			4	15	20	30			20	30
1	68	37	13	13	8	1	67	39	14	4	10	65	18	7	35	12	16	18		8	5 u. 6: 9	12	7	8		9	5 u. 6: 9	8	10
												29	5	14	1	12	21	6				14	36	48				42	50
												36	7	16	5	14	18	7				14	30	41				35	42
												33	5	12	8	12	15	8				12	36	44				40	45
												61	3	4	48	13	9	15	15			13	10	10	10			10	—
												68	9	6	50	9	7	9	12			9	8	9	10			9	10
												62	16	8	31	13	6	16		4—6: 13		13	8	10		4—6: 12		10	12
												66	10	6	48	5	9	4	4			5	10	15	17			14	20

Stromes entfallen. Auch hier ist eine bedeutende Reduktion des Hydrosulfits zu Thiosulfat vorhanden, die während der ganzen Dauer der Elektrolyse fast konstant 20% beträgt. Die Stromprozente für das zersetzte und abgewanderte Hydrosulfit zeigen etwa das gleiche Bild wie am blanken Platin. Die tatsächlich erreichte Hydrosulfitkonzentration beträgt 3%.

Nickel.

Bei den Versuchen mit Nickel wurden zwei Versuche, 141 und 142, von 0% Hydrosulfit ausgehend, angestellt und bis zu 3%igen Lösungen im Verlauf von 3 Stunden elektrolysiert. Die Grösse Σ sinkt von 60 auf 53%, A von 37 auf 16%, B_1 bleibt konstant auf 22%, H_2 steigt von 7 bis 15%, A_s von 0 bis 8%, A_{AB} von 0 bis 6%. Die Hydrosulfitkonzentration steigt von 0 auf 3%. Versuch 142a (Tabelle 16), der von einer 4%igen Hydrosulfitlösung, die durch Auflösen festen

Salzes in Bisulfit erhalten war, ausging, zeigte innerhalb einer Stunde fast kein Steig en des Hydrosulfittiters, was auf eine hohe Reduktion des Hydrosulfits zu Thiosulfat von ca. 30 % zurückzuführen ist.

Kupferelektrode (Fig. 18).

Die Versuchsergebnisse mit der Kupferelektrode schliessen sich den vorher gefundenen Resultaten bei Nickel und Platin an. Geringes Abnehmen von Σ, starkes Sinken der auf tatsächlich vorgefundenes Hydrosulfit verwendeten Stromprozente mit der Zeit sind ebenso wie

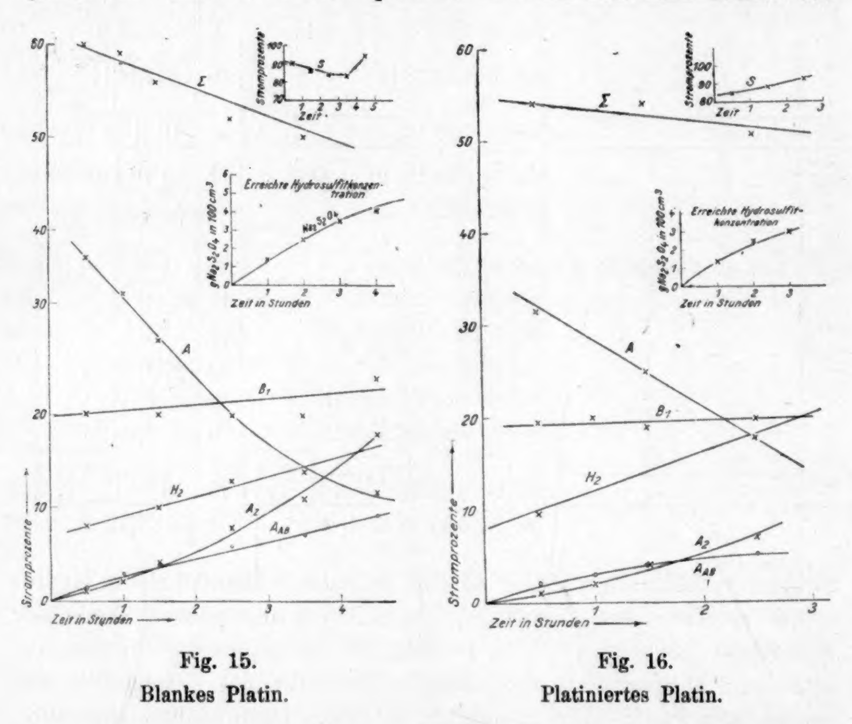


Fig. 15.
Blankes Platin.

Fig. 16.
Platiniertes Platin.

bei den anderen Elektroden zu beobachten. Zur Thiosulfatreduktion werden etwa konstant 20 % verwendet. Die Wasserstoffentwicklung beträgt ca. 10 %. Die erreichte Hydrosulfitkonzentration beträgt 4 %. Versuch 146 unterscheidet sich von den übrigen dadurch, dass eine Bisulfitlösung von 6·3 g Hydrosulfit in 100 ccm elektrolysiert wurden. Man sieht hier deutlich, dass das geringe Sinken des Hydrosulfittiters trotz einstündigem Stromdurchganges vor allem auf die beträchtliche chemische Zersetzung des Hydrosulfits, die bei dieser Konzentration schon 35 Stromprozente beansprucht und auf Abwanderung (12 %) bzw. Reduk-

tion zu Thiosulfat (27 %) zurückzuführen ist. Es werden trotz des stationären Zustandes noch 60 % des Stromes zur Hydrosulfitbildung verwertet.

Bleielektrode I (Fig. 19).

Bei der Bleielektrode der Versuche 149 bis 152 scheint die Oberflächenbeschaffenheit des Elektrodenmaterials eine wichtige Rolle zu spielen, wie weiter unten erläutert wird. Die Versuche 149 bis 152 sind mit einer Bleiblechelektrode von 10 × 15 cm Fläche und ca. 1 mm Dicke ausgeführt. Es zeigt sich hier ein augenfälliges Sinken von Σ

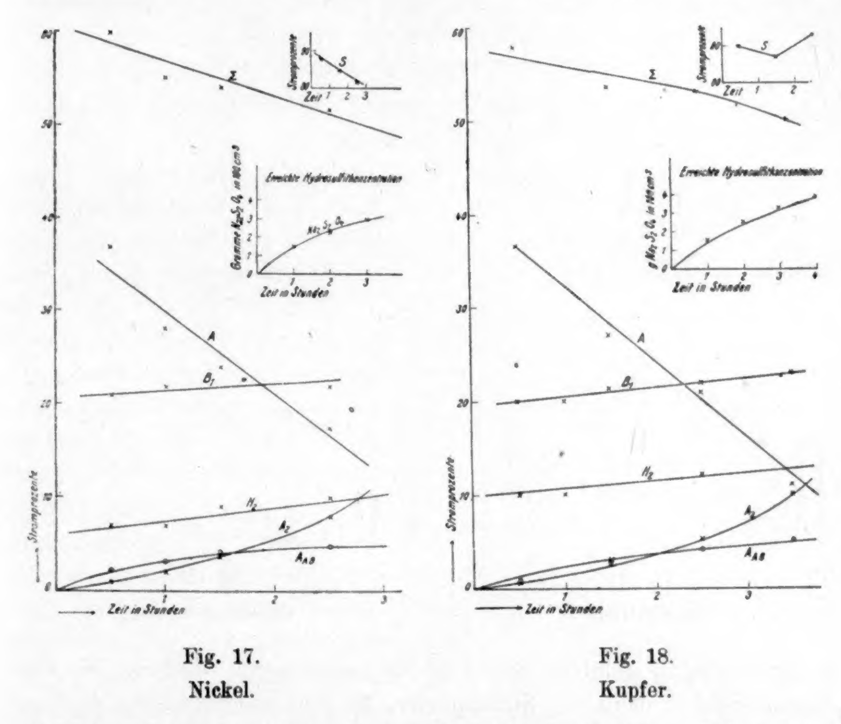


Fig. 17.
Nickel.

Fig. 18.
Kupfer.

mit der Zeit, sowie eine grössere Wasserstoffentwicklung als bei den übrigen Elektroden. Durch Reduktion entstandenes Thiosulfat tritt in ungefähr gleichem konstanten Betrage auf wie bei den anderen Elektroden. Versuche 149, 151 und 152 sind bis zu 3 % Lösungen durchgeführt.

Bleielektrode II (Fig. 20).

Es wurden noch mit zwei anderen Bleielektroden Versuche angestellt, bei denen keine Thiosulfatbestimmungen durchgeführt und auch die Wasserstoffentwicklung nicht immer gemessen wurde. Die beiden

Elektroden hatten offenbar eine etwas andere Oberflächenbeschaffenheit oder geringe katalytische Verunreinigungen, denn die vorgefundenen Zahlen sind etwas anders, als die bereits in Tabelle 16 mitgeteilten Versuche an Blei I. Die Berechnung der für Reduktion des Hydrosulfits zu Thiosulfat verwendeten Stromprozente geschah indirekt in der Weise, dass die Summe der Stromanteile für tatsächlich gebildetes Hydrosulfit A, abgewandertes A_{Ab}, zersetztes A_z und für die Wasser-

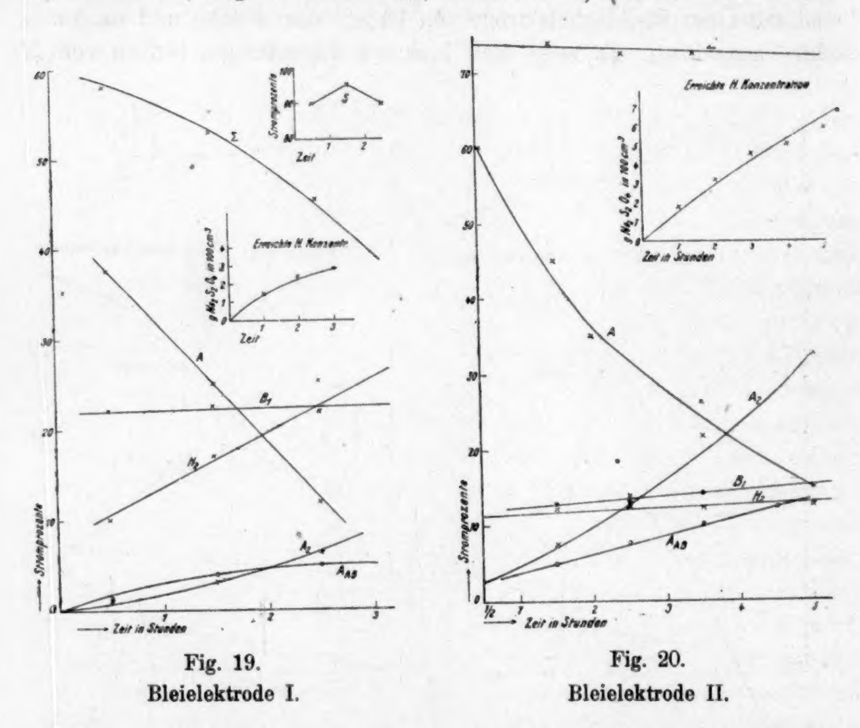


Fig. 19.
Bleielektrode I.

Fig. 20.
Bleielektrode II.

stoffentwicklung gebildet und von 90% abgezogen wurde[1]). Die Differenz enthielt dann die Stromanteile, für die elektrolytische Bildung und Reduktion des als Thiosulfat auftretenden Hydrosulfits, welche beide gleich sein müssen. Die Versuche sind zum Teil bis zu Konzentrationen von 5% Hydrosulfit (Versuche 64, 65, 103, 104 und 110), bzw. bis fast zu 7%igen Lösungen von 0% angefangen (Versuch 67 und 80) durchgeführt worden. Bei Versuch 84 wurde ein ganz geringes Ansteigen von 7·8% auf etwa 8% erzielt. Was die Grösse Σ an-

[1]) Da auch die Versuche an anderen Elektroden 10% für einen noch nicht aufgeklärten Stromvorgang offenliessen, wurde dies in vergleichbarer Weise auch hier angenommen.

betrifft, so ist sie hier während einer fünfstündigen Dauer der Elektrolyse fast konstant 70 %. Grösse A, welche allein die Steigerung der Hydrosulfitkonzentration im Elektrolyten bedingt, ist bei 7 %igen Lösungen schon auf ca. 10 bis 15 % gesunken und erreicht zwischen 8- und 9 %igen Lösungen den Wert 0. Die Grösse A_s wächst von 0 auf 33 %, A_{AB} von 8 auf 13 %, die Wasserstoffentwicklung ist konstant 11 %, die Hydrosulfitreduktion konstant 11 %. Die Versuche sind wie erwähnt übersichtlich in Tabelle 17 zusammengestellt und in Fig. 20 veranschaulicht.

Diskussion der Stromausbeute bzw. der erreichbaren Hydrosulfitkonzentrationen.

Wir können nunmehr die gesamten Versuche überblickend die Bedingungen, von denen eine möglichst günstige Stromausbeute für die elektrolytische Hydrosulfitbildung abhängt, diskutieren. Damit wird gleichzeitig die praktisch wichtige Frage, bis zu welcher maximalen Konzentration sich Hydrosulfitlösungen auf elektrolytischem Wege anreichern lassen, erledigt. Je mehr sich nämlich die Stromausbeute der theoretischen von 100 % nähert, um so mehr wird offenbar bei der Elektrolyse die Hydrosulfitkonzentration ansteigen, bis ihr durch Erreichung der Sättigung eine Grenze gesetzt ist. Die Vorgänge, welche verhindern, dass die Bisulfitelektrolyse mit der theoretischen Stromausbeute von 100 % für Hydrosulfitbildung vor sich geht, sind, wie sich aus der vorliegenden Arbeit mit Sicherheit ergibt, die Abwanderung

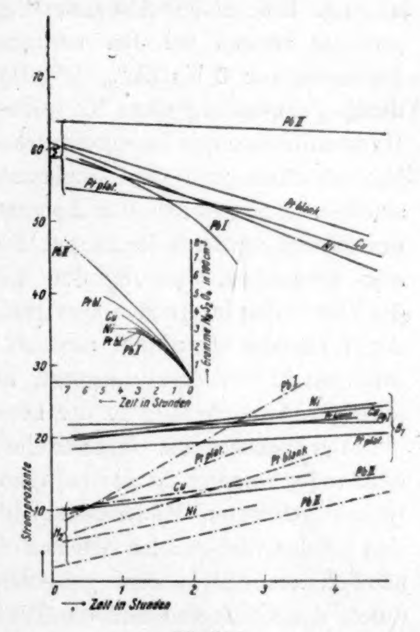


Fig. 21.

der S_2O_4-Ionen in den Anodenraum, die notwendig mit dem Stromtransport verknüpft ist, die Zersetzung des Hydrosulfits auf rein chemischem Wege, die H_2-Entwicklung und die Weiterreduktion des Hydrosulfits zu $Na_2S_2O_3$. Für andere die theoretische Stromausbeute an Hydrosulfit beschränkende Elektrolysenvorgänge bleibt nur ein Spielraum von 10 % offen; da jedoch auch bei verschiedenen Versuchen die Verwendung

des gesamten Stromes bis zu 100 % aufgeklärt wurde, so wird vielleicht die bei den meisten Versuchen nicht aufgeklärte Differenz von 10 Stromprozenten nicht reell sein. Sind doch die Versuche bei der komplizierten Apparatur, der Zersetzlichkeit des Hydrosulfits und der grösseren Zahl der zu messenden Vorgänge sehr schwierig durchzuführen.

Was nun die Vorgänge im einzelnen anbelangt, so sind die Stromprozente, welche durch Abwanderung des Hydrosulfits verloren gehen, natürlich unabhängig vom Elektrodenmaterial, dagegen abhängig von der Konzentration der gewählten $NaHSO_3$-Lösung. Je höher die Konzentration der Bisulfitlösung ist und je höher sie bis zum Schluss der Elektrolyse gehalten wird, ein um so geringerer Bruchteil des Stromtransports ist von den S_2O_4-Ionen zu tragen. Eine möglichst hohe $NaHSO_3$-Konzentration ist also von diesem Gesichtspunkt, wie auch von anderen weiter unten zu erwähnenden für eine gute Stromausbeute günstig. Die infolge Abwanderung des Hydrosulfits verlorenen Stromprozente steigen bei den vorliegenden Versuchen in 25 % $NaHSO_3$-Lösungen von 0 bis 15 % (8 % Hydrosulfitlösung) an, und liessen sich durch Verwendung einer 35 % Bisulfitlösung bis auf 10 % bei 8 %igen Hydrosulfitlösungen herunterdrücken. Dadurch, dass man zwischen den Kathodenraum und den Anodenraum noch einen mittleren Raum einschaltet, wie dies bei der Apparatur von K. Jellinek[1]) der Fall war und diesen mittleren Raum mit konzentrierter $NaCl$-Lösung füllt, kann man vermeiden, dass das den Kathodenraum verlassende Hydrosulfit der Zerstörung im Anodenraum preisgegeben wird. In der konzentrierten $NaCl$-Lösung übernimmt nämlich das Cl-Ion sofort so gut wie ausschliesslich den Stromtransport, und das Hydrosulfit fällt schon bei mässiger Anreicherung in der konzentrierten $NaCl$-Lösung aus.

Der nächste die theoretische Stromausbeute an Hydrosulfit verhindernde Vorgang ist die rein chemische Zersetzung des elektrolytisch gebildeten Hydrosulfits. Die rein chemische Zersetzung setzt sich bei der vorliegenden Arbeitsweise aus zwei Komponenten zusammen, nämlich aus der in dem gefundenen Kathodenvolumen hauptsächlich durch den Säuregrad und die Temperatur bedingten Zersetzung, sowie aus der besonders grossen lokalen Zersetzung des Hydrosulfits an der Einleitungsstelle der SO_2 in den Katholyten. Die rein chemische Zersetzung des Hydrosulfits wächst, wie bereits früher genau aufgeklärt, mit dem Volumen der Kathodenflüssigkeit, der Bisulfitkonzentration, der Hydrosulfitkonzentration und der Temperatur stark an. Da jedoch in der ausgearbeiteten Apparatur trotz hoher Stromstärke, d. h. hoher elek-

[1]) Z. f. Elektrochem. 17, 245—261 (1911).

trolytischer Bildungsgeschwindigkeit die Temperatur am Ansteigen über etwa 8° gehindert wurde, so überstiegen bei dem mitgeteilten Versuch die durch rein chemische Zersetzung des elektrolytisch gebildeten Hydrosulfits verlorengehenden Stromprozente selbst bei 8 % Hydrosulfitlösung nicht 6 %. Der rein chemische Zersetzungsvorgang scheint also in genügender Weise unterdrückt.

Dagegen ist die Zersetzung des elektrolytisch gebildeten Hydrosulfits an der Einleitungsstelle der SO_2, wie von vornherein zu erwarten, eine beträchtliche. Es wird ja stets einige Zeit vergehen, bis sich die konzentrierte SO_2-Lösung, die durch Auflösen von SO_2 in der eine SO_2-Blase begrenzenden Flüssigkeitsschicht entsteht, durch Diffusion in weiter entfernte Flüssigkeitsschichten verdünnt. Das Einleiten von SO_2 bzw. die Vereinigung der SO_2 mit dem elektrolytisch entstandenen $NaOH$ ist jedoch sehr zweckmässig, weil dadurch die Konzentration der $NaHSO_3$, d. h. des für gute Elektrolyse äusserst wichtigen Depolarisators, während der ganzen Dauer der Elektrolyse möglichst hoch gehalten wird. Die zersetzende Wirkung der SO_2 kann man dadurch herabdrücken, dass man die SO_2 mit indifferentem N_2 verdünnt und in möglichst kleinen Blasen durch die Flüssigkeit leitet. Jedoch war auch dann noch die Zersetzung nicht unbeträchtlich. Leitet man nämlich in eine Lösung, welche 5 g Hydrosulfit auf 100 ccm enthält, 4 Liter SO_2 pro Stunde ein und hat in der Lösung von vornherein überschüssiges Bikarbonat aufgelöst, so ist die rein chemische Zersetzung in der bikarbonatsauren Lösung zu vernachlässigen, während an der Einleitungsstelle der SO_2 0·5 g Hydrosulfit pro Stunde und 100 ccm zersetzt werden. Arbeitet man in einem Kathodenvolumen von 500 ccm und wie bei den mitgeteilten Versuchen bei einer Stromstärke von 5 Amp., so gehen 13 Stromprozente für das beim Einleiten der SO_2 zersetzte Hydrosulfit verloren. Da auch diese Zersetzung mit dem Quadrat der Hydrosulfitkonzentration wächst, wie aus Tabelle 11 zu entnehmen ist, so erreicht sie bei einer 10 %igen Hydrosulfitlösung schon 50 %. Man erkennt also, dass die Zersetzung beim Einleiten der SO_2 ein Hauptthemmnis für Erreichung höherer Hydrosulfitkonzentrationen ist. Durch geeignete Düsenvorrichtung, mittels deren die SO_2 in feinem Strahl in die Flüssigkeit eindringt, dürfte man diesen Zersetzungsvorgang wesentlich einschränken können.

Die W a s s e r s t o f f e n t w i c k l u n g hängt in erster Linie von der Konzentration der verwendeten Bisulfitlösung ab. Ist die Bisulfitkonzentration eine möglichst hohe, so wird der durch Elektrolyse entwickelte Wasserstoff weitgehend depolarisiert, d. h. zur Reduktion des Bisulfits

zu Hydrosulfit verwendet. Ist dagegen die $NaHSO_3$-Konzentration eine kleine, so geht der grösste Teil des Hydrosulfits ungenutzt verloren. Die Hydrosulfitentwicklung ist ferner von dem verwendeten Kathodenmaterial abhängig. In Fig. 21 sind als Abszissen die Zeit in Stunden, als Ordinaten die auf H_2-Entwicklung verwendeten Stromprozente an den verschiedenen Kathoden eingetragen[1]). Wie man erkennt, ordnet sich die H_2-Entwicklung nicht einfach in dieselbe Reihe wie die Überspannung des H_2 an den verschiedenen Metallen. Zwar ist die H_2-Entwicklung an Blei II bedeutend geringer als an Nickel, Kupfer, bzw. sie ist am grössten am platinierten Platin; die Bleisorte I zeigt jedoch die grösste, selbst die am platinierten Platin übersteigende H_2-Entwicklung. Es kommt also offenbar neben der Überspannung auch darauf an, ob das Elektrodenmaterial selbst oder seine Verunreinigungen katalytisch die Reduktion des $NaHSO_3$ zu Hydrosulfit beschleunigen oder nicht. Die Bleisorte I hat offenbar die Reduktion des $NaHSO_3$ zu Hydrosulfit nur sehr schlecht beschleunigt, weshalb ein grosser Teil des H_2 frei entweicht. Die H_2-Entwicklung, die bei konstanter $NaHSO_3$-Konzentration nicht beträchtlich anstieg, verschlang im günstigsten Falle an der Bleisorte II nach 3 Stunden etwa 9%, im ungünstigsten Falle an Bleisorte I 25%. Die H_2-Entwicklung lässt sich somit durch möglichst hohe Bisulfitkonzentration und geeignete Wahl des Kathodenmaterials herabdrücken.

Was nun die elektrolytische Weiterreduktion des Hydrosulfits zu $Na_2S_2O_3$ anlangt, so ergibt sich aus Fig. 21 zunächst an allen Metallen übereinstimmend, dass dieser Vorgang von der Dauer der Elektrolyse nur sehr wenig abhängt. Am blanken und platinierten Platin, am Nickel und Kupfer, sowie an der Bleisorte I wurde unabhängig von der Zeit ca. 20% des Stromes zur Reduktion des Hydrosulfits verwendet. Nur an Bleisorte II ist die Weiterreduktion um reichlich 5% geringer. Es scheint auch dieser Vorgang durch katalytische Beimengung des Elektrodenmaterials in seiner Geschwindigkeit beeinflusst zu werden. Aus diesem Grunde wurde offenbar bei den orientierenden Vorversuchen von K. Jellinek[2]) an einer Bleielektrode eine $Na_2S_2O_3$-Bildung von höchstens 10% beobachtet, während am platinierten Platin dieser Vorgang noch geringer war. Die von Elbs und Becker geäusserte Vermutung, dass eine Weiterreduktion des Hydrosulfits zu $Na_2S_2O_3$ elektrolytisch möglich ist, wird somit bestätigt, wenn sie auch nur eine

[1]) Herangezogen sind nur die Versuche, bei denen SO_2 eingeleitet wurde. Wird ohne Einleiten von SO_2 elektrolysiert, so steigt infolge Abnahme des depolarisierenden Bisulfit die H_2-Entwicklung stark an.

[2]) Z. f. Elektrochem. loc. cit.

relativ geringe Rolle bei der Hydrosulfitelektrolyse spielt. Die bei der Bisulfitelektrolyse an der Kathode herrschenden Potentiale reichen wie früher erkannt[1]) stets aus, um Hydrosulfit zu $Na_2S_2O_3$ zu reduzieren. Dieser Vorgang geht nämlich unter vergleichbaren Bedingungen bei einem niedrigeren Potentiale vor sich als die Reduktion des $NaHSO_3$ zu Hydrosulfit. Entscheidend für das Eintreten des Vorganges ist lediglich der Grad seiner katalytischen Beschleunigung durch das Elektrodenmaterial.

Die für die Hydrosulfitbildung insgesamt verwendeten Stromprozente Σ ergeben sich in ihrer Abhängigkeit von der Zeit für die verschiedenen Elektroden ebenfalls aus Fig. 21. Σ bleibt an *Pb* II konstant, an den übrigen Elektroden sinkt es mit der Zeit mässig.

Durch fein zerstäubende Einleitung der SO_2, durch Wahl eines geeigneten Kathodenmetalls, das die Reduktion des $NaHSO_3$ zu Hydrosulfit möglichst begünstigt, die Reduktion des Hydrosulfits zu $Na_2S_2O_3$ möglichst unterdrückt, bzw. durch Zusatz eines geeigneten H_2-Überträgers[2]) kann man die Stromausbeute möglichst günstig gestalten, bzw. eine möglichst hohe Hydrosulfitkonzentration erreichen. In der vorliegenden Arbeit wurden von reiner $NaHSO_3$-Lösung ausgehend, eine 7%ige Hydrosulfitlösung erreicht und durch Zusatz von Hydrosulfit zur $NaHSO_3$-Lösung vor Beginn der Elektrolyse, nachgewiesen, dass 8%ige Hydrosulfitlösung mit der benutzten Apparatur und Arbeitsweise erreichbar sind[3]).

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik gibt in ihrem Patent 278588 an, dass sie bei einer Lösung, die 5 g $NaHSO_3$ und 10 g $Na_2S_2O_3$ auf 100 ccm enthielt, bei 5° Sättigung an Hydrosulfit durch Elektrolyse erreichte. Da nun mit der bei den Zersetzungsversuchen beschriebenen Apparatur die Löslichkeit von wasserfreiem Hydrosulfit in einer 35% Bisulfitlösung zu 7·5 g pro 100 ccm, in einer 30% zu 10 g, in einer 25% zu 12·5 g gefunden wurde, so ergibt sich für eine 15% Bisulfitlösung, die etwa dem Versuche der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik entspricht, eine Löslichkeit von 17·5 g. Bedenkt man, dass die Löslichkeit des Hydrosulfithydrats geringer als die des wasserfreien Hydrosulfits ist[4]), so dürfte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik maximal eine 15%ige Hydrosulfitlösung erreicht haben. Diese Hydrosulfitkon-

---

[1]) Z. f. Elektrochem. loc. cit.

[2]) Der Mechanismus des Titani-Titanogleichgewichts erwies sich nicht als geeigneter H_2-Überträger.

[3]) Siehe die Konzentrationskurve in Fig. 21.

[4]) K. Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chemie loc. cit.

zentration kann jedoch infolge des geringen Gehaltes an $NaHSO_3$ (5 g pro 100 ccm) wegen der damit notwendigerweise verknüpften starken H_2-Entwicklung und starken Abwanderung nur mit ausserordentlich schlechter Stromausbeute erreicht werden. Würde man in der vorher geschilderten Apparatur statt der 25 %igen eine 35 %ige $NaHSO_3$-Lösung verwenden, so könnte die Sättigung dieser Lösung an Hydrosulfit leicht erreicht werden.

Energieausbeute.

Die Menge an elektrischer Energie, welche zur elektrolytischen Bildung von 1 Mol Hydrosulfit aus $NaHSO_3$ verwendet wurde, ergibt sich bei den einzelnen Versuchen durch Multiplikation des absoluten Kathodenpotentials mit der hierzu nötigen Elektrizitätsmenge von 192000 Coulomb. Die Potentiale der verschiedenen Kathoden wurden, wie bereits erwähnt, gegen eine $^1/_{10}$-norm. H_2-Elektrode gemessen und sind in der Übersichtstabelle verzeichnet.

Es ergibt sich, dass das Potential während der Dauer der Elektrolyse nur sehr wenig variiert[1]). An der Kupferkathode herrscht ein Durchschnittspotential von 0·7, an der Nickelelektrode 0·9, an der glatten Platinelektrode von 1·1, an Blei I von 1·2 Volt. Berücksichtigt man, dass man die Potentiale zwecks Reduktion auf 1-norm. H_2-Elektrode um 0·06 erhöhen, zwecks Reduktion auf die Kalomelelektrode noch weiter 0·28 Volt hinzuzugeben hat, dagegen zur Ermittlung des absoluten Kathodenpotentials 0·56 Volt (das absolute Potential der Kalomelelektrode) abzuziehen sind, in Summa also sämtliche Potentiale um 0·2 Volt zu verkleinern sind, so sieht man, dass beim Durchgang von $2F$ an der Kupferelektrode 0·5 . 192000 Volt Coulomb = 96 K. W., an der Nickelelektrode 0·7 . 192000 = 134 K. W., an der blanken Platinelektrode 0·9 . 192000 = 173 K. W. und an der Bleielektrode I 1·2 . 192000 = 230 K. W. aufgewendet wurden. Arbeitet man mit 50 % Stromausbeute an Hydrosulfit, so werden somit für Bildung von 1 Mol Hydrosulfit an der Kupferelektrode 192 K. W., an der Nickelelektrode 268 K. W., an *Pt* blank 346 K. W. und Blei I 460 K. W. verbraucht. Welche weitere Energiemenge für die Hydrosulfitbildung noch aufzuwenden ist, hängt davon ab, welchen Ohmschen Widerstand der Elektrolyt, bzw. das Diaphragma aufweisen, bzw. mit welchem mehr oder minder nützlichen Anodenvorgang der Kathodenvorgang verknüpft werden soll.

[1]) Nur an der Kupferelektrode findet ein Sinken des Potentials mit fortschreitender Zeit statt. Es ist das vielleicht auf das Überziehen der Kupferelektrode mit einer Sulfidschicht zurückzuführen.

Zusammenfassung.

Die Zersetzung des Hydrosulfits, eines sehr leicht oxydablen und auch bei Luftausschluss sehr leicht zersetzlichen, für den Farben- und Zeugdruck sehr wichtigen Stoffes wurde in neutralen und bisulfitsauren Lösungen bei verschiedener Konzentration des $NaHSO_3$ und verschiedenen Temperaturen messend verfolgt. Es wurde konstatiert, dass auf 2 Mol verschwundenes Hydrosulfit 2 Mol $NaHSO_3$ und 1 Mol $Na_2S_2O_3$ nach der Gleichung:

$$2\,Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3$$

entstehen, und dass der Reaktionsmechanismus ein bimolekularer ist. Die Zersetzung geht dem Quadrat der Konzentration an $NaHSO_3$ proportional und wächst mit der Temperatur in normaler Weise an.

Die Hydrosulfitelektrolyse wurde genau auf alle die Vorgänge untersucht, welche auf die Hydrosulfitbildung einen massgeblichen Einfluss haben. Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur konstruiert, die geeignet ist, auch sonst zu Elektrolysen von leicht oxydablen und leicht durch Temperaturerhöhung zersetzlicher Substanzen zu dienen, also eine Apparatur, bei welcher die auftretende Joulesche Stromwärme durch eine möglichst rasche Zirkulation unter intensiver Kühlung schnell abgeführt wird. Die Elektrolyse wurde an verschiedenen Elektroden mit variablen Mengen eingeleiteter SO_2 durchgeführt und sowohl die Hydrosulfit, als $Na_2S_2O_3$-Konzentration, als H_2-Entwicklung in ihrer Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Es konnten 7 %ige Hydrosulfitlösungen erreicht, bzw. 8 % als erreichbar dargetan werden. Die Vorgänge, welche auf die Stromausbeute einen Einfluss haben, wie Abwanderung und rein chemische Zersetzung des Hydrosulfits, H_2-Entwicklung und $Na_2S_2O_3$-Bildung wurden quantitativ aufgeklärt und die für Erreichung hoher Konzentration an Hydrosulfitlösung massgebenden Umstände erörtert.

Danzig-Langfuhr, Anorg. und elektrochem. Laboratorium der Techn. Hochschule. Juli 1918.

Dampfspannungen der Azeton-Chloroform-Gemische.

Von

Alfred Schulze.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 10. 18.)

In der vorliegenden Arbeit sollen die Dampfspannungen der Mischungen von Azeton und Chloroform bei verschiedenen Temperaturen besprochen werden. Die Messungen sind bereits vor Kriegsbeginn fertiggestellt, doch konnte ihre theoretische Behandlung erst jetzt in Angriff genommen werden. Wenn inzwischen auch von anderer Seite[1]) über diesen Gegenstand berichtet ist, so dürfte es sich doch verlohnen, einiges noch hierüber mitzuteilen, da die folgenden Messungen sich über einen anderen Temperaturbereich erstrecken.

Die Dampfspannungen wurden bei drei Temperaturen, bei 30°, 70° und 90° C. gemessen. Bei 30° wurde eine dynamische Methode verwendet, wie sie Zawidzki[2]) in seiner Arbeit über die Dampfspannungen von binären Flüssigkeitsgemischen angegeben hat. Bei den höheren Temperaturen wurden die Tensionsmessungen in anderer Weise ausgeführt; es diente hierzu ein starkwandiges Eisengefäss von ca. 400 ccm Fassungsvermögen, das mit einem Kontrollmanometer (von Schäffer & Budenberg) und einem dichtschliessenden Abblaseventil versehen war. Der Gang einer solchen Messung ist genau in einer früheren Arbeit[3]) beschrieben. Die Analyse der Flüssigkeitsgemische wurde auf optischem Wege, und zwar mit dem Pulfrichschen Refraktometer, ausgeführt.

Dolezalek hat in seiner ersten Arbeit über die Theorie der konzentrierten Lösungen[4]) auf Grund von Dampfdruckmessungen nachgewiesen, dass Azeton und Chloroform beim Vermischen eine im Dissoziationszustand befindliche chemische Verbindung eingehen, derart dass sich ein Molekül Azeton an ein Molekül Chloroform anlagert. Dies Resultat

---

[1]) Beckmann und Faust, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 235 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900).
[3]) Dolezalek und Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 57 (1913).
[4]) Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).

konnte in schöner Weise an den spezifischen Wärmen dieser Gemische bestätigt werden[1]). Späterhin konnte auch in gasförmigen Gemischen mit Hilfe von Dampfdichtebestimmungen das Vorhandensein einer chemischen Verbindung nachgewiesen werden[2]). In der bereits erwähnten Arbeit von Beckmann und Faust (loc. cit.) sind die Dampfspannungen der Azeton-Chloroform-Mischungen bei drei Temperaturen, bei 28,15°, ferner bei 40·40 und bei 55·10° untersucht worden. Die Partialdrucke und die Totaldrucke sind an Hand des Formelapparates, wie er in der allgemeinen Arbeit über das Äthyläther-Chloroform-Gemisch[3]) angegeben ist, wo sich ja dieselben chemischen Vorgänge abspielen, berechnet worden. Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes geben Beckmann und Faust die Verbindungskonstante K für die drei Temperaturen an:

t	K
28·15°	1·53
40·40	1·33
55·10	1·03

Doch zeigt sich, dass die hiermit gerechneten Dampfdruckisothermen von den gemessenen allerdings nur geringe, doch völlig gesetzmässige Abweichungen aufweisen, eine Erscheinung, die sich auch bei den Rechnungen Dolezaleks (loc. cit.) bei 35·17° gezeigt hat. Diese Abweichungen wurden auf eine geringe Assoziation des Azeton geschoben; und diese Assoziation hat Bein[4]) in einer ausführlichen Rechnung unter der Annahme von Doppelmolekülen im Azeton berücksichtigt und eine recht gute Übereinstimmung seiner Rechnungen mit dem experimentellen Befund erzielt. Er berechnet dann die Verbindungskonstante der Gemische bei 35·17° zu $K = 1{\cdot}084$. Inzwischen konnte auch die Assoziation des Azeton einwandfrei nachgewiesen werden; dies geschah einmal auf Grund von Gefrierpunktserniedrigungen[5]) und dann auf Grund von Dampfspannungsmessungen an Äthyläther-Azeton-Gemischen[6]).

Wenn man die Dampfdrucke als Funktion des Molenbruchs aufträgt, so zeigt sich, dass für die chloroformreichen Mischungen die Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung gut ist, dass dagegen auf der Seite der azetonreichen Mischungen Abweichungen vorhanden sind, die bei 28·15° maximal 7% betragen und naturgemäss

[1]) A. Schulze, Physik. Zeitschr. **13**, 425 (1912).
[2]) A. Schulze, Verhandl. d. D. phys. Ges. **15**, 490 (1913).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 57 (1913).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 257 (1909).
[5]) Beckmann und Faust, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 247 (1914).
[6]) Diese Messungen werden demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

mit wachsender Temperatur kleiner werden, da ja auch die Assoziation des Azeton mit zunehmender Temperatur geringer wird. Bei 55·10° beträgt die maximale Abweichung nur noch 2·7 %, so dass man bei dieser Temperatur die Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung als befriedigend ansehen kann.

In der vorliegenden Arbeit sind zunächst erst nochmal die Dampfspannungen bei 30·0° untersucht worden. Hier treten in eben derselben Weise die Abweichungen auf der Azetonseite infolge der Assoziation des Azetons auf. Bezeichnet man mit q_a und q_c die analytischen Molenbrüche von Azeton und Chloroform, so ist definitionsgemäss:

$$q_a + q_c = 1.$$

Die durch den Mischungsvorgang modifizierten Molenbrüche, die den drei Molekülgattungen: Monomole Azeton[1]), Monomole Chloroform und Verbindungsmole entsprechen, seien x_a, x_c und x_{ac}, wo wiederum:

$$x_a + x_{ac} + x_c = 1$$

sein muss. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diesen Fall ergibt die Gleichung:

$$K = \frac{x_{ac}}{x_a \cdot x_c},$$

wo K die bereits oben erwähnte Verbindungskonstante bedeutet. Endlich sei noch das Dampfdruckgesetz angegeben; mit p_i mögen die Partialdrucke und P_i die Sättigungsdrucke bezeichnet werden; dann gilt:

$$p_i = P_i \cdot x_i$$

für $i = a, c, ac$.

Für den Totaldruck über der Mischung ergibt sich dann:

$$P = P_a \cdot x_a + P_c \cdot x_c + P_{ac} \cdot x_{ac}.$$

Der Sättigungsdruck der Verbindung ist, wie nachgewiesen[2]), so klein, dass er für die Rechnung vollkommen vernachlässigt werden kann.

Die Berechnung der Massenwirkungskonstanten bei 30·0° ergibt den Wert:

$$K = 1{\cdot}59,$$

der recht gut mit dem von Beckmann und Faust angegebenen übereinstimmt. In Tabelle 1 sind die unter dieser Bedingung berechneten Molekularkonstitutionen und in Tabelle 4 die Messergebnisse für 30° zusammengestellt. Die zweite Spalte dieser Tabelle enthält die beobachteten Totaldrucke, die dritte bis fünfte Spalte die berechneten Partial- und Totaldrucke der Mischungen. Wie aus der zugehörigen Fig. 1 zu

[1]) In den Rechnungen ist die Assoziation des Azeton unberücksichtigt geblieben.

[2]) A. Schulze, Verhandl. d. D. physik. Ges. 15, 490 (1913).

Tabelle 1.

Molekularkonstitution der Azeton-Chloroform-Mischungen bei 30·0° C.

q_c	x_a	x_{ac}	x_c
0·1	0·8937	0·0626	0·0437
0·2	0·7752	0.1240	0·1008
0·3	0·6463	0·1790	0·1747
0·4	0·5125	0·2188	0·2687
0·5	0·3835	0·2330	0·3835
0·6	0·2687	0·2188	0·5125
0·7	0·1747	0·1790	0·6463
0·8	0·1008	0·1240	0·7752
0·9	0·0437	0·0626	0·8937

Tabelle 2.

Molekularkonstitution der Azeton-Chloroform-Mischungen bei 70·0° C.

q_c	x_a	x_{ac}	x_c
0·1	0·8955	0·0451	0·0594
0·2	0·7826	0·0868	0·1306
0·3	0·6614	0·1285	0·2101
0·4	0·5422	0·1444	0·3134
0·5	0·4237	0·1527	0·4237
0·6	0·3134	0·1444	0·5422
0·7	0·2101	0·1285	0·6614
0·8	0·1306	0·0868	0·7826
0·9	0·0594	0·0451	0·8955

Tabelle 3.

Molekularkonstitution der Azeton-Chloroform-Mischungen bei 90·0° C.

q_c	x_a	x_{ac}	x_c
0·1	0·8965	0·0351	0·0684
0·2	0·7868	0·0658	0·1474
0·3	0·6728	0·0906	0·2366
0·4	0·5573	0·1067	0·3360
0·5	0·4439	0·1123	0·4439
0·6	0·3360	0·1067	0·5573
0·7	0·2366	0·0906	0·6728
0·8	0·1474	0·0658	0·7868
0·9	0·0684	0·0351	0·8965

ersehen ist, hat die Totaldruckkurve einen stark konvexen Verlauf gegen die Horizontalachse; ganz entsprechend ist auch der Verlauf der Partialdruckkurven, wie es ja auch für ein Gemisch, dessen beide Komponenten eine chemische Verbindung miteinander eingehen, sein muss. Die ausgezogenen Kurven geben die berechneten, die kleinen Kreise die gemessenen Werte wieder.

Tabelle 4.

Dampfspannungen der Azeton-Chloroform-Mischungen bei 30·0° C.

Molbruch Chloroform q_c	Beobachteter Totaldruck mm	Berechneter Partialdruck mm		Berechneter Totaldruck mm
		Azeton	Chloroform	
0·0	281·0	281·0	0	281·0
0·1	264·8	251·1	10·8	261·9
0·2	248·8	217·8	24·9	242·7
0·3	234·2	181·6	43·2	224·8
0·4	221·7	144·0	66·4	210·4
0·5	212·1	107·8	94·8	202·6
0·6	205·2	75·5	125·2	200·7
0·7	207·5	49·1	159·8	208·6
0·8	218·6	28·3	191·6	219·9
0·9	232·0	12·3	220·9	233·2
1·0	247·2	0	247·2	247·2

Tabelle 5.

Dampfspannungen der Azeton-Chloroform-Mischungen bei 70·0° C.

Molbruch Chloroform q_c	Beobachteter Totaldruck kg/qcm	Berechneter Partialdruck kg/qcm		Berechneter Totaldruck kg/qcm
		Azeton	Chloroform	
0·0	1·63	1·63	0	1·63
0·1	1·56	1·46	0·08$_6$	1·55
0·2	1·49	1·28	0·19	1·47
0·3	1·43	1·08	0·30	1·38
0·4	1·38	0·89	0·45	1·34
0·5	1·33	0·69	0·61	1·30
0·6	1·30	0·51	0·78	1·29
0·7	1·30	0·34	0·95	1·29
0·8	1·33	0·21	1·13	1·34
0·9	1·38	0·09$_7$	1·29	1·39
1·0	1·44	0	1·44	1·44

Tabelle 6.

Dampfspannungen der Azeton-Chloroform-Mischungen bei 90·0° C.

Molbruch Chloroform q_c	Beobachteter Totaldruck kg/qcm	Berechneter Partialdruck kg/qcm		Berechneter Totaldruck kg/qcm
		Azeton	Chloroform	
0·0	2·79	2·79	0	2·79
0·1	2·68	2·50	0·17	2·66
0·2	2·57	2·19	0·36	2·55
0·3	2·47	1·87	0·57	2·45
0·4	2·39	1·55	0·81	2·37
0·5	2·33	1·24	1·08	2·31
0·6	2·29	0·94	1·35	2·29
0·7	2·29	0·66	1·63	2·29
0·8	2·31	0·41	1·91	2·32
0·9	2·36	0·19	2·17	2·36
1·0	2·42	0	2·42	2·42

Die Theorie geht nun von der Annahme aus, dass sich beim Vermischen von Azeton und Chloroform eine im Dissoziationszustand befindliche Verbindung bildet. Diese muss, der positiven Bildungswärme, entsprechend, mit zunehmender Temperatur schnell abnehmen, und

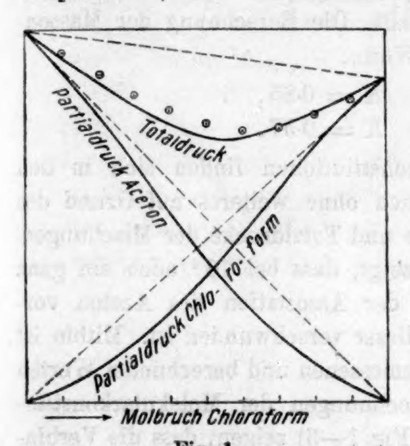


Fig. 1.
Dampfspannungen der Azeton-Chloroform-Mischungen bei 30·0°.

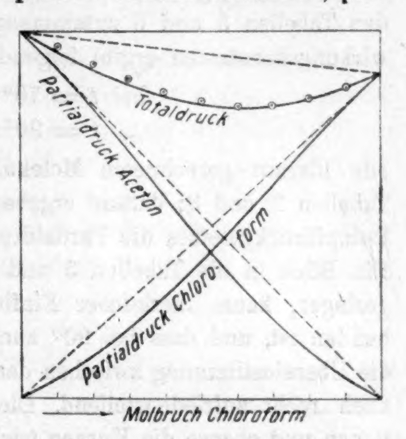


Fig. 2.
Dampfspannungen der Azeton-Chloroform-Mischungen bei 70·0°.

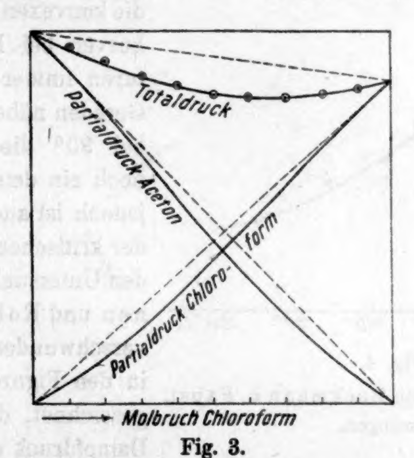


Fig. 3.
Dampfspannungen der Azeton-Chloroform-Mischungen bei 90·0°.

somit die Tensionskurve sich mehr und mehr der idealen Geraden nähern. Dies tritt auch schon bei den kleinen Temperaturunterschieden (von 28 bis 55°) nach den Messungen von Beckmann und Faust in Augenschein. Um dies noch eingehender zu prüfen, wurden noch Dampfspannungsmessungen bei höheren Temperaturen, bei 70·0 und

90·0°, vorgenommen. Zugleich sollte auch hierbei festgestellt werden, ob die Assoziation das Azeton bei diesen Temperaturen noch einen merklichen Einfluss hat.

Die Messergebnisse für die Temperaturen von 70 und 90° sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Die Berechnung der Massenwirkungskonstanten ergibt folgende Werte:

$$\text{bei } t = 70^\circ: \quad K = 0{\cdot}85,$$
$$\text{„ } t = 90^\circ: \quad K = 0{\cdot}57.$$

Die hiermit gerechneten Molekularkonstitutionen finden sich in den Tabellen 2 und 3; daraus ergeben sich ohne weiteres auf Grund des Dampfdruckgesetzes die Partialdrucke und Totaldrucke der Mischungen. Ein Blick in die Tabellen 5 und 6 zeigt, dass bei 70° noch ein ganz geringer, kaum merklicher Einfluss der Assoziation des Azeton vorhanden ist, und dass bei 90° auch dieser verschwunden ist. Mithin ist die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten auch recht zufriedenstellend. Die Rechnungen der Molekularkonstitutionen und ebenso die Kurven (siehe Fig. 1—3) zeigen, dass die Verbindungsmenge mit zunehmender Temperatur erheblich abgenommen hat, und dass dementsprechend sich auch die konvexen Dampfspannungskurven bei höheren Temperaturen immer mehr der idealen Geraden nähern. Allerdings hat bei 90° die Totaldruckkurve noch ein deutliches Minimum; jedoch ist auch dies bereits vor der kritischen Temperatur nach den Untersuchungen von Kuenen und Robson[1]) vollständig verschwunden. Die Kurven sind in den Figuren 1 bis 3 derart gezeichnet, dass der jeweilige Dampfdruck des reinen Azeton als Einheit gewählt ist, so dass die drei Kurvenbilder direkt miteinander verglichen werden können.

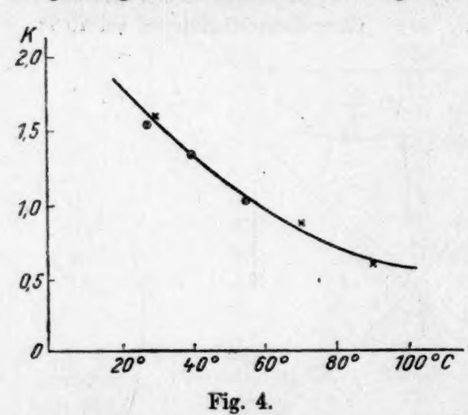


Fig. 4.

⊙ Nach Messungen von Beckmann u. Faust.
× Nach eigenen Messungen.

Stellt man die Massenwirkungskonstanten, wie sie sich aus eignen Messungen und aus denen von Beckmann und Faust ergeben, als Funktion der Temperatur dar (Fig. 4), so sieht man, dass durch diese Punkte

---

[1]) Phil. Mag. [6] 4, 121 (1902).

sich eine glatte Kurve legen lässt, ein Zeichen dafür, dass die theoretischen Darlegungen, wie sie sich aus den verschiedenen Messungen ergeben, in gutem Einklang untereinander stehen.

Zusammenfassung.

Die Dampfspannungskurven der Azeton-Chloroform-Gemische lassen bei 30, 70 und 90° eine im Dissoziationszustand befindliche chemische Verbindung (im Verhältnis 1 : 1) erkennen, die mit wachsender Temperatur zusehends geringer wird. Bei 30° konnte noch eine deutliche Assoziation des Azeton festgestellt werden. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes wurden die Dampfspannungen der Mischungen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment errechnet.

Charlottenburg, Institut für physik. Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule.

Zur Kenntnis der Wärmeleitungsfähigkeit organischer Verbindungen.

Von

W. Herz.

(Eingegangen am 16. 7. 18.)

Vor etwa 40 Jahren hat H. F. Weber[1]) durch eine Reihe von Messungen der Wärmeleitungsfähigkeit bei 9—15° (k) von Flüssigkeiten nachzuweisen gesucht, dass diese der Wärmekapazität gleicher Volume (spez. Wärme c mal Dichte d) proportional ist. Danach kann man also diese Abhängigkeit durch die Gleichung:

$$k = \eta . c . d$$

darstellen, worin η einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Der Faktor η ist nur wenig mit der Natur der Flüssigkeiten veränderlich, und zwar, wie Weber in einer späteren Arbeit[2]) hervorhob, in dem Sinne, dass die Änderung im umgekehrten Verhältnis der mittleren Entfernung der Molekeln erfolgt.

Eine genaue Durchsicht der Weberschen Zahlen zeigt aber, dass die Proportionalität zwischen k und $c.d$ nicht ausnahmslos zutrifft, wie die nachfolgende Zusammenstellung ergibt, zu der ich die Werte von d, c und k der letztgenannten Weberschen Abhandlung entnehme.

	d	c	$d.c$	k	η
Methylalkohol	0·804	0·605	0·486	0·0297	0·0611
Äthylalkohol	0·798	0·584	0·466	0·0254	0·0545
Propylalkohol	0·803	0·558	0·448	0·0224	0·0500
Isobutylalkohol	0·806	0·561	0·452	0·0204	0·0451
Gärungsamylalkohol	0·824	0·546	0·450	0·0197	0·0438
Ameisensäure	1·220	0·511	0·623	0·0389	0·0624
Essigsäure	1·061	0·496	0·526	0·0283	0·0538
Propionsäure	1·001	0·473	0·473	0·0234	0·0495
n-Buttersäure	0·969	0·472	0·457	0·0216	0·0473
n-Valeriansäure	0·948	0·470	0·445	0·0195	0·0438

[1]) Wied. Ann. 10, 103, 304, 472 (1880).

[2]) Berliner Akademie-Berichte 1885, 809.

	d	c	$d.c$	k	η
Isobuttersäure	0·958	0·460	0·441	0·0204	0·0463
Isovaleriansäure	0·940	0·454	0·427	0·0187	0·0438
Isokapronsäure	0·935	0·455	0·425	0·0179	0·0421
Methylazetat	0·942	0·498	0·469	0·0231	0·0493
Äthylazetat	0·914	0·479	0·438	0·0209	0·0477
Propylazetat	0·899	0·475	0·427	0·0196	0·0459
Amylazetat	0·877	0·496	0·435	0·0181	0·0416
Äthylformiat	0·934	0·497	0·464	0·0227	0·0489
Propylformiat	0·887	0·526	0·466	0·0214	0·0459
Äthylformiat	0·934	0·497	0·464	0·0227	0·0489
Äthylazetat	0·914	0·479	0·438	0·0209	0·0477
Äthylbutyrat	0·894	0·477	0·426	0·0191	0·0448
Äthylvalerat	0·880	0·500	0·440	0·0184	0·0418
Äthyljodid	1·931	0·158	0·305	0·0133	0·0436
Propyljodid	1·760	0·182	0·320	0·0132	0·0412
Isobutyljodid	1·622	0·201	0·326	0·0125	0·0383
Amyljodid	1·489	0·222	0·330	0·0122	0·0370

Während k in jeder homologen Reihe mit steigendem Molekelgewicht sinkt, ist dies bei den Wärmekapazitäten in den Beispielen Äthylformiat-Propylformiat, Propylazetat-Amylazetat, Äthylbutyrat-Äthylvalerat und bei den Jodiden nicht der Fall; hier laufen k und $d.c$ umgekehrt proportional. Bei den anderen Stoffen, d. h. bei der überwiegenden Mehrzahl, trifft allerdings die Proportionalität zwischen k und $d.c$ zu.

Eine vollkommene Regelmässigkeit ergibt sich, wenn man die Proportionalitätsfaktoren, d. h. die Quotienten aus Wärmeleitung und Wärmekapazität, selbst betrachtet. Hier gilt ausnahmslos, dass sie in jeder homologen Reihe mit steigendem Molekelgewicht sinken. Vor einigen Jahren konnte ich darauf hinweisen[1]), dass in homologen Reihen organischer Verbindungen die Molekeldurchmesser mit den Molekelgewichten parallel gehen, und man kann daher die eben besprochene Regelmässigkeit auch so ausdrücken, dass die Proportionalitätsfaktoren mit wachsenden Molekeldurchmessern sinken.

Nach der Weberschen Anschauung, dass die Proportionalitätsfaktoren der Wärmeleitungsfähigkeiten im reziproken Verhältnis zu den mittleren Entfernungen der Molekeln stehen, müssen sich danach diese Distanzen wie die Molekelgewichte und die Molekeldurchmesser verhalten. Da die Anzahlen der Molekeln in der Gewichtseinheit ent-

[1]) W. Herz, Zeitschr. f. Elektrochem. 21, 373 (1915).

sprechend der Konstanz der Avogadroschen Zahl mit wachsendem Molekelgewicht fallen[1]), während die spezifischen Volume fast stets in derselben Reihenfolge steigen[2]), so stimmen diese Beziehungen der Molekelverhältnisse sehr gut zusammen.

Werden die Wärmeleitungsfähigkeiten und Wärmekapazitäten einer bestimmten Flüssigkeit bei wechselnden Temperaturen verglichen, so zeigen sich diese beiden Werte im grossen Ganzen umgekehrt proportional.

Methylalkohol.

t^o	d	c	$d.c$	k	η
0°	0·8100[3])	0·570[4])	0·462	0·0005243[5])	0·00113
9—15°	0·804[6])	0·605[6])	0·486	0·000495[6])	0·00102[6])
25°	0·7870[7])	0·607[4])	0·478	0·00048[8])	0·00100
47°	0·7713[7])	0·645[9])	0·498	0·000445[8])	0·000894

Äthylalkohol.

t^o	d	c	$d.c$	k	η
0°	0·8065[3])	0·544[4])	0·439	0·0004455[5])	0·00101
9—15°	0·798[6])	0·584[6])	0·466	0·000423[6])	0·000908
25°	0·7852[7])	0·579[4])	0·455	0·00043[8])	0·000945
51°	0·7633[3])	0·641[10])	0·489	0·000369[8])	0·000755

Mit wachsender Temperatur sinken die Wärmeleitungsfähigkeiten und die Proportionalitätsfaktoren (mit einer Ausnahme), während die Wärmekapazitäten steigen, wobei die nach Weber berechneten Kapazitätsangaben als etwas zu hoch erscheinen. Dieses Ergebnis stimmt mit der Weberschen Auffassung überein, dass sich die Proportionalitätsfaktoren umgekehrt wie die mittleren Entfernungen der Molekeln verhalten; der bei der Temperatursteigerung auftretenden Ausdehnung des Volums und damit grösser werdenden Entfernung der Molekeln entspricht das Sinken der Proportionalitätfaktoren.

---

[1]) Vgl. W. Herz, Zeitschr. f. Elektrochem. 21, 457 (1915).

[2]) Zusammenstellung bei W. Herz, Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 332 (1914).

[3]) Young, Dubl. Proc. 12, 374 (1910).

[4]) Bose, Zeitschr. f. phys. Chemie 58, 585 (1907).

[5]) Goldschmidt, Physik. Zeitschr. 12, 417 (1911).

[6]) Weber, Berl. Akad. Ber. 1885, 809. k ist von Weber pro Minute angegeben und von mir hier zum Vergleich für die Sekunde umgeändert worden. Daher ist auch η in dieser Tabelle nur der 60. Teil von dem Wert in der Zusammenstellung der homologen Alkohole.

[7]) Interpoliert nach Young, loc. cit.

[8]) Lees, Phil. Trans. 191, 399 (1898).

[9]) Kopp, Pogg. Ann. 75, 98 (1848).

[10]) Interpoliert nach De Heen und Deruyts, Bull. de Belg. [3] 15, 168 (1888).

Zusammenfassung.

Die Quotienten aus Wärmeleitungsvermögen und Wärmekapazität sinken in homologen Reihen organischer Verbindungen mit wachsenden Molekelgewichten oder Molekeldurchmessern. Damit stimmt die Webersche Anschauung zusammen, dass sich diese Quotienten umgekehrt wie die mittleren Entfernungen der Molekeln verhalten. Die Webersche Angabe gilt auch beim Vergleich von Wärmeleitung und -kapazität einer Flüssigkeit bei wechselnden Temperaturen.

Im allgemeinen sind Wärmeleitungsfähigkeit und Wärmekapazität beim Vergleich verschiedener Flüssigkeiten proportional; doch kommen auch Ausnahmen vor. Dagegen ändert sich bei einer bestimmten Flüssigkeit mit wechselnder Temperatur die Wärmeleitungsfähigkeit im umgekehrten Verhältnis wie die Wärmekapazität.

Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität.

Über den Begriff der chemischen Elemente und über Atomgewichtstabellen.

Von

Rud. Wegscheider.

(Eingegangen am 25. 7. 18.)

F. Paneth[1]) sagt in Erwiderung auf meine frühere einschlägige Äusserung[2]), dass meine Bemerkungen grösstenteils auf einem Missverständnis aufgebaut seien; er habe in seiner früheren Abhandlung[3]) nicht behauptet, man solle Stoffe, die sich in einigen Eigenschaften unterscheiden, als einen Stoff betrachten; man könne aber auch das Wort Stoff in einem allgemeineren Sinn gebrauchen. Durch diese Bemerkung Paneths tritt eine Inkonsequenz, die seinen ersten Darlegungen anhaftet, schärfer hervor. Wie Paneth richtig sagt, hat er sich durch den von ihm[4]) gemachten Vorschlag, man solle isotope Elemente „isotope Stoffe" nennen, auf den Boden des chemischen Stoffbegriffs gestellt. Andererseits geht er aber von dem Satz aus, dass Boyle als Elemente jene Stoffe bezeichne, die nicht weiter zerlegt werden können, und wünscht das Festhalten an dieser Definition[5]). Diese Elementdefinition ist mit dem Panethschen Elementbegriff (der Auffassung von Isotopen als ein Element) nur verträglich, wenn man das Wort Stoff in einem weiteren Sinn gebraucht. Denn die Verbindung der Boyleschen Definition in der von Paneth gegebenen Form mit dem Panethschen Elementbegriff führt notwendig zu der Annahme, dass isotope Elemente ein Stoff seien. Paneth hat also das Wort Stoff in derselben Abhandlung in zwei verschiedenen Bedeutungen gebraucht, ohne dies irgendwie hervorzuheben. Es kann daher nicht von einem Missverständnis meinerseits, sondern nur von einer ungenauen Ausdrucksweise bei Paneth die Rede sein.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 86 (1918).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 741 (1918).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 171 (1916).
[4]) Seite 190.
[5]) Seite 183, 187, 197.

Diese unfruchtbare Interpretationsfrage hat übrigens mit dem Wesentlichen unserer Meinungsverschiedenheit nichts zu tun. Paneth selbst gibt dasjenige zu, was ich als meinen Haupteinwand betrachte, nämlich, dass er sich durch seine Elementdefinition von dem in der Chemie üblichen Begriff des Stoffs, oder, wie Paneth lieber sagt, des reinen Stoffs entferne. Gegenüber dem Versuch Paneths, zu zeigen, dass sein Elementbegriff dem Standpunkt und den Bedürfnissen des Chemikers entspreche, muss ich nach wie vor betonen, dass er hierbei die Bedeutung der gewöhnlichen Methoden der qualitativen Analyse überschätzt, die der Ermittlung der Zusammensetzung durch Synthese dagegen unterschätzt und ausserdem einem Ostwaldschen Satz eine unzulässige Auslegung gibt. Auch die von Paneth kürzlich[1]) gegebenen Tabellen „Verbindungsgewichte[2]) der Elemente" und „Atomgewichte" sind keine Stützen für seine Elementdefinition. Denn die von Paneth gegebenen Anordnungen können auch gewählt werden, wenn man an einer anderen Elementdefinition festhält und demgemäss Isotope als verschiedene Elemente erklärt. Nur wird man dann nicht sagen, dass das Atomgewicht des Bleis schwanke, sondern dass Gemische von Bleiisotopen Atomgewichte zwischen 206·0 und 207·8 zeigen können. Übrigens halte ich die Veröffentlichung von zwei Tabellen, wie sie Paneth will, nicht für zweckmässig. Nach meiner Meinung genügt eine Tabelle, in die auch alle Radioelemente aufzunehmen sind. Für jene Radioelemente, deren Atomgewichte noch nicht (oder nicht genügend genau) experimentell ermittelt werden konnten, wären die berechneten Werte einzusetzen und diese durch ein Zeichen von den experimentell festgestellten zu unterscheiden. Ausserdem könnten in den Tabellen, entsprechend dem Vorschlag Paneths, die Grenzen der Atomgewichte isotoper Gruppen angeführt werden, z. B. *Pb* 207·2, Bleiisotope 206·0 bis 207·8. Letztere Angabe hätte nur den Zweck einer Nachhilfe für das Gedächtnis.

Wien, I. chemisches Laboratorium der Universität.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 92, 682 (1918).

[2]) Die von Paneth im Anschluss an Ostwaldsche Lehrbücher aus den letzten Jahren getroffene Wahl des Ausdrucks „Verbindungsgewichte" für die experimentell bestimmten Atomgewichte ist übrigens zu beanstanden, da dieses Wort nach der historischen Entwicklung eine allgemeinere Bedeutung hat; es umfasst auch die Äquivalent- und Molekelgewichte.

Bücherschau.

Über das Atomgewicht des Tellurs und seine Beziehungen zu den Gruppenhomologen. Von Dr. G. Pellini, deutsch von Prof. Dr. B. L. Vanzetti in Padua. Mit 6 Textabbildungen. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. Band XXI. 152 Seiten. Stuttgart, 1914. Verlag von Ferdinand Enke. Preis M. 6.—.

Die Unregelmässigkeit in der Atomgewichtsfolge Jod : Tellur hat wie bekannt, zu zahllosen Untersuchungen geführt, welche alle in der Hoffnung unternommen worden waren, durch genauere Bestimmung des Atomgewichtes, die beim Tellur besondere Schwierigkeiten macht, die Unregelmässigkeit aufzuheben. Bekanntlich hat diese Hoffnung jedesmal getrogen und man hat deshalb versucht, durch Umordnung des Elementes selbst die Anomalie zu beseitigen, was gleichfalls nicht zu dem erhofften Resultat geführt hat. Insbesondere die von Retgers vorgeschlagene Einordnung des Tellurs unter die Platinmetalle erweist sich als unhaltbar, da der Verfasser der vorliegenden Schrift eine ganze Anzahl von Isomorphiebeziehungen zwischen Selen und Tellur aufgedeckt und somit den Einwand mangelnder Isomorphie zwischen diesen beiden systemverwandten Elementen widerlegt hat.

Er weist zum Schluss darauf hin, dass durch die neuesten Entdeckungen im Gebiet der radioaktiven Elemente auch eine Wandelbarkeit der Atomgewichte erklärlich geworden ist und hält es für möglich, dass ähnliche Einflüsse auch in diesem Falle massgebend gewesen seien. Hierbei ist freilich zu beachten, dass radioaktive Eigenschaften beim Tellur nicht vorhanden sind und dieses Element auch durch sein Atomgewicht so weit von der radioaktiven Gruppe entfernt ist, dass eine Aussicht auf eine experimentelle Prüfung des Gedankens ausserordentlich fern zu liegen scheint.

Wir haben es also insgesamt mit einer recht eingehenden Diskussion einer vieldeutigen Frage zu tun und somit darf dieses vorliegende Schriftchen ein besonderes Interesse beanspruchen. Die deutsche Übersetzung ist vollständig flüssig, so dass man an ein fremdsprachliches Original nicht zu denken veranlasst wird.

W. O.

Elektrolyse von Kochsalzlösungen in Verbindung mit der Zelluloseindustrie. Vortrag in der Versammlung schwedischer Chemiker in Gothenburg 1913. Von Prof. Dr. Wilh. Palmaer. Mit 19 Abbildungen. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. Band XXIII. 60 Seiten. Stuttgart, 1916. Verlag von Ferdinand Enke. Preis M. 3.—.

Das Schriftchen ist von wesentlich technischem Interesse. Da die Zelluloseindustrie einerseits wegen der Bleicherei an Chlor, andererseits zur Zersetzung der Kittstoffe an Alkali interessiert ist, so liegt es nahe, eine Kochsalzelektrolyse mit der Zellulosefabrikation zu verbinden. Der Verfasser, dem industrielle Er-

fahrungen über diese Angelegenheit zur Verfügung stehen, untersucht sie sowohl vom technischen wie wirtschaftlichen Standpunkte und findet sie empfehlenswert. Namentlich in seinem Vaterlande, wo die elektrische Energie durch Ausnutzung der Ströme so billig gewonnen werden kann. *W. O.*

Über die Konstitution des Anthranils von Dr. Gustav Heller. Mit 3 Abbildungen. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. Band XXIII. 84 Seiten. Stuttgart, 1916. Verlag von Ferdinand Enke. Preis M. 3.—.

Die Tatsache, dass über die Konstitution eines einzigen Stoffes ein Schriftchen von über 80 Seiten als zusammenfassender Bericht der in der Wissenschaft geführten Erörterungen geschrieben werden kann, ist nach vielen Richtungen ungemein belehrend. Sie scheint dem insbesondere der Denkweise des organischen Chemikers ferner stehenden Leser ein Beweis dafür zu sein, dass die gegenwärtigen üblichen Begriffe der chemischen Konstitution noch sehr weitgehender Klärung bedürfen, da sonst eine derartige Unsicherheit bei einem verhältnismässig einfachen Stoffe von der Formel C_7H_5NO nicht hätte so lange bestehen können, sondern alsbald zur Erledigung gekommen sein müsste. Andererseits zeigt dieser Umstand, dass gerade aus Fällen wie der vorliegende, am ehesten die noch unvollständigen oder unsicheren Bestandteile der üblichen Lehre erkannt und der Verbesserung zugeführt werden können. Der Berichterstatter ist bei weitem nicht in der Lage eine solche Arbeit selbst vorzunehmen, er möchte aber diese Bemerkungen doch nicht unterdrücken, da sie vielleicht an geeigneterer Stelle eine entsprechende Reaktion zum Nutzen der Wissenschaft hervorrufen könnten. *W. O.*

Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische. Ein Beitrag zur Theorie der konzentrierten Systeme. Von Dr. R. Kremann. Mit 80 Textabbildungen. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. Band XXIII. VI + 266 Seiten. Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke. Preis M. 9.—.

Der Verfasser bemüht sich, in dem behandelten, überaus schwierigen Gebiete ausgleichend zwischen den beiden extremen Richtungen zu wirken, von denen die eine die Grenzgesetze für Lösungen und auch auf konzentrierte Lösungen zu übertragen sich bemüht, während die andere die ganze Angelegenheit als ein rein chemisches Problem behandeln möchte. Um eine Vorstellung von dem Ergebnis dieser ausgedehnten und sorgfältigen Arbeit zu geben, seien die vom Verfasser zusammengefassten Schlussresultate seiner Schrift mitgeteilt:

„Übersehen wir den Zusammenhang der Eigenschaftskurven flüssiger binärer Gemische mit ihrer molekularen Konstitution, so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

Normalem Verhalten normaler Komponenten in den Mischungen entspricht im allgemeinen ein leicht positiver Verlauf der Mischungswärme- und Dampfdruckkurven bzw. ein je nach Umständen positiver oder negativer Verlauf der Volumänderungskurven. Bei allen drei Eigenschaftskurven tritt streng additiver Verlauf nur in besonderen Fällen ein bei annähernder Gleichheit der kritischen Drucke (isofluide Flüssigkeiten nach Biron). Abweichungen vom berechenbaren

Verlauf der Mischungswärmekurven im Sinne von Wärmeentwicklung bzw. Wärmeabsorption zeigen qualitativ mit grosser Schärfe exotherme bzw. endotherme Reaktionen an, in der Regel also Bildung bzw. Zerfall exothermer Komplexe. Sie deuten also auf die Verminderung bzw. Vermehrung der wahren Molzahl. Während sich quantitative Schlüsse auf die wahre Molzahl aus der Mischungswärme allein nicht ziehen lassen, lässt sich dies aus dem Vergleich der für normales Verhalten berechenbaren mit den experimentell beobachteten Dampfdruckkurven in einiger Annäherung tun (Dolezaleks Methode).

Aus den Volumänderungskurven allein lassen sich keine bindenden Schlüsse auf die Änderung der Molzahl in dem in bezug auf Mischungswärme und Dampfdruck dargelegten Sinne ziehen, da den beiden inversen Arten der Änderung der Molekülzahl kein eindeutig bestimmbares Vorzeichen der Volumänderung zukommt. Von den übrigen Eigenschaftskurven scheint das Brechungsvermögen sichtbarer Wellen nicht eindeutig das Fehlen oder Eintreten chemischer Reaktionen in einem Flüssigkeitsgemisch anzuzeigen. Ein gleiches gilt auch für das magnetische Drehungsvermögen. Hingegen lassen positive Abweichungen der Kurven des langwelligen Refraktionsvermögens, der inneren Reibung, der Oberflächenspannung bzw. der molekularen Oberflächenenergie mit erheblicher Sicherheit den Schluss auf Reaktionen, die mit Verminderung der Molekülzahl verlaufen, also auf Bildung von Verbindungen zu. Der umgekehrte Schluss auf das Fehlen von Verbindungen aus dem Fehlen positiver Abweichung bei diesen Eigenschaftskurven dürfte jedoch unstatthaft sein.

Während wir bei diesen Eigenschaftskurven bei besonders starken negativen Abweichungen den Schluss auf die inverse Art von Reaktionen, Zerfall assoziierter Komplexe, in den Mischungen ziehen dürften, scheint bei normalem Verhalten normaler Komponenten der Verlauf der Kurven nicht eindeutig bestimmbar, indem diese hier je nach Umständen negativ bis im Grenzfalle mehr oder minder streng additiv sein können.

Bei der Deutung der Eigenschaftskurven darf schliesslich auch nicht ausser acht gelassen werden, dass im besonderen bei assoziierten Komponenten deren isothermer Zerfall in den binären Mischungen neben der Bildung von Komplexen verlaufen kann. In solchen Fällen werden die beiden inversen Arten von chemischen Reaktionen inverse Einflüsse auf den Verlauf der Eigenschaftskurven ausüben und zu einer Kompensationskurve führen, deren Typus je nach dem Überwiegen des einen oder des anderen Einflusses verschieden sein, im Grenzfalle additivem Verlauf entsprechen kann, ein Umstand, dessen Nichtberücksichtigung bei der Deutung von Eigenschaftskurven gegebenenfalls leicht zu falschen Schlüssen führt.“

W. O.
